UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1930-1931 N° 57

ESSAIS D'HYDROGÉNATION

et de

synthèse des carbures d'hydrogène dans l'effluve électrique.

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le janvier 1931
à la faculté de pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(MENTION PHARMACIE)

par

GEORGES HIRTZ
Pharmacien à Erstein

Examinateurs de la thèse :

Mr VOLMAR, Professeur, Président
Mr JADIN, Professeur, Juge
Mr LAPP, Charché de cours, Juge

ERSTEIN
IMPRIMERIE P. GITTINGER
1930

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1930-1931 No 57

ESSAIS D'HYDROGÉNATION

et de

synthèse des carbures d'hydrogène dans l'effluve éléctrique.

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le janvier 1931
à la faculté de pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(MENTION PHARMACIE)

par

GEORGES HIRTZ
Pharmacien à Erstein

Examinateurs de la thèse :

Mr VOLMAR, Professeur, Président
Mr JADIN, Professeur, Juge
Mr LAPP, Charché de cours, Juge

ERSTEIN
IMPRIMERIE P. GITTINGER
1930

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. JADIN, *Doyen.* ✻, ✪ I. ✪.
A. SARTORY, *Assesseur,* C. ✻, ✪ I, O ✪.
CUVIER, *Secrétaire.*

PROFESSEURS

JADIN, ✻, ✪ I, ✪	Pharmacie chimique
A. SARTORY, C. ✻, ✪ I, ✪ O.	Bactériologie.
LAVIALLE, ✪ I ✪	Botanique.
LABORDE, ✪ I.	Chimie organique.
VOLMAR, ✪ I.	Analyse chimique.
LOBSTEIN, ✻, ✪, ✪ I.	Matière médicale.

CHARGÉ DE COURS

M. GUILLAUME. ✻, ✪, ✪ . . . . . Pharmacie galénique.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. BRÆMER ✻, ✪ I, O ✪.

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM. LABORDE, ✪ I	Chimie biologique.
GUILLAUME, ✻, ✪, ✪	Zoologie.
VOLMAR, ✪ I.	Chimie minérale.
LOBSTEIN, ✻, ✪, ✪ I.	Hydrologie et Hygiène.
BRÆMER, ✻, ✪ I, O ✪	Législation et Déontologie.
LAPP, ✪, ...	Physique.
COLLARD, ✪, ✪	Toxicologie.
R. SARTORY, ...	Cryptogamie.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM. LAPP, ✪	Chimie pharmaceutique.
COLLARD, ✪, ✪	Chimie et Physique.
BOHN	Histoire naturelle.
R. SARTORY	Bactériologie et Parasitologie.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548015_0058

A Monsieur le Professeur

Y. VOLMAR

Directeur du Laboratoire
d'Analyse Chimique et Toxicologie
de la faculté de pharmacie de Strasbourg

Hommage reconnaissant

A la Mémoire

de mon Père

Avant-Propos.

Au cours de nos recherches sur l'activité chimique de l'effluve à haute tension, nous avons pu observer un certain nombre de faits expérimentaux que nous avons réunis dans ce travail.

Nous avons évité avec soin toutes les considérations théoriques et quantitatives pour ne retenir que les conclusions les plus immédiates qui se dégagent de notre étude.

Le très grand nombre de variables indépendantes et interdépendantes rend en effet l'interprétation des résultats très difficile. Les relations qui existent sûrement entre les différents facteurs qui entrent en jeu, tels que la densité et la fréquence du courant, le débit, le pouvoir diélectrique des gaz d'une part et la nature et le rendement des produits résultants d'autre part, peuvent seulement se dégager d'un très grand nombre de chiffres expérimentaux obtenus dans des conditions semblables.

Nous nous sommes donc contenté d'exposer ici les résultats pratiques auxquels nous sommes parvenus et que nous espérons pouvoir compléter ultérieurement.

Avant d'entrer dans le détail de nos recherches qu'il nous soit permis d'adresser à Monsieur le professeur Volmar, Directeur du Laboratoire d'Analyse chimique et Toxicologie de la faculté de Pharmacie de Strasbourg notre sincère et respectueuse reconnaissance pour avoir accepté la présidence de notre thèse, et pour nous avoir encouragé par ses conseils éclairés pendant toute la durée de notre séjour dans son laboratoire.

Nos remercîments vont également à Monsieur le professeur Jadin, doyen de la faculté de pharmacie, qui durant notre séjour à la faculté a été pour nous un maître vénéré et un guide précieux pour les études et pour la vie. Nous le remercions particulièrement de l'honneur qu'il nous a fait d'être notre juge dans ce dernier acte de notre scolarité.

Nous remercions aussi Monsieur Lapp, Docteur ès-sciences chargé du cours de physique, d'avoir bien voulu accepter d'être de notre jury de thèse et de son concours précieux qu'il nous a jamais refusé d'apporter.

Le montage de nos expériences et la poursuite de nos recherches ont nécessité un matériel important qui n'était pas à la portée d'un modeste laboratoire. Nous avons du faire appel au concours généreux de l'industrie. Cette collaboration entre la science pure et ses applications pratiques est largement pratiquée dans certains pays, notamment en Amérique qui dispose par suite de laboratoires merveilleusement outillés. Il serait à souhaiter que tous les chercheurs rencontrent le même accueil que nous avons trouvé, et nous nous faisons un devoir impérieux de remercier ici les maisons suivantes pour leurs dons importants:

L'électricité de Strasbourg S. A. nous a offert le transformateur de 12.000 volts qui constitue la source de haute tension et qui reste la propriété du laboratoire.

L'air liquide, S. A. pour l'exploitation des procédés G. Claude agence de Strasbourg a mis à notre disposition des quantités importantes d'air et d'azote liquide.

Les Etablissements Néolux de Molsheim ont construit les eudiomètres capillaires à incandescence et ont offert le tungstène pour la construction de l'électrode à haute tension.

Introduction.

La décharge électrique dans un milieu gazeux peut affecter différentes formes suivant la tension appliquée aux électrodes — la nature et la distance de celles-ci — la pression qui règne dans l'enceinte etc.

L'application pratique du traitement électrique des gaz se limite à deux formes de décharges:

1) l'arc électrique
2) la décharge obscure.

Le passage du courant à l'état d'arc ou d'étincelle et les phénomènes accompagnant ce passage ont donné naissance à de nombreux travaux scientifiques et à des applications industrielles (synthèse des oxydes d'azote). La décharge silencieuse peut produire toutes les réactions chimiques possibles, endothermiques (NO), exothermiques (NH^3) réactions d'association (ozone), et de dissociation (H actif).

Nous avons envisagé de l'appliquer à l'hydrogénation des carbures non saturés, pensant que l'activation de l'hydrogène dans l'effluve permettrait une combinaison directe avec les carbures ou avec le carbone même sans l'intermédiaire d'un catalyseur. [1])

L'hypothèse d'une telle activation par décharge obscure a été formulée par Brinner (12) en admettant une dissociation des molécules en atomes. Nous rejetons complètement comme origine de cette dissociation l'hypothèse de la «température électrique» et de la «pression électrique» (53) pour ne retenir que l'excitation par choc mou ou par choc de seconde espèce. Le choc mou (8) est produit par la rencontre d'une molécule avec un électron animé d'une vitesse suffisante. La dissociation de la molécule heurtée n'est alors qu'une manifestation particulière de l'accroissement de l'énergie interne de la molécule au dépens de l'énergie cinétique de l'électron. Cette excitation est appelée «intra-atomique» si le choc déplace un électron de l'atome heurté sur une orbite extérieure à l'orbite stable et d'autant plus éloigné du noyau que l'électron in-

[1]) La bibliographie très importante sur la décharge obscure jusqu'en 1925 se trouve réunie dans le: Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie. Bd. II, 2, S. 1579 (E. Tiede).

cident a été plus rapide. Le cas limite est l'expulsion de l'électron de la molécule qui est alors dite ionisée. L'apport d'une nouvelle quantité d'énergie peut provoquer le départ d'un deuxiéme électron de l'ion et ainsi de suite. Le retour aux positions initiales est possible si la nouvelle orbite a été instable ou si l'orbite intérieure est inoccupée par suite du départ d'un électron intérieur. Le phénomène est accompagné de l'emission d'une radiation caractéristique (spectre d'arc — spectre d'étincelle).

L'éxcitation «extra-atomique» serait dûe à la rencontre d'une molécule avec un ion. La présence de ces ions aussi bien positifs que négatifs dans la décharge a été démontrée par Thomson (54) sans pouvoir préciser les conditions de leur formation. Il est même fort probable que cette excitation extra-atomique puisse se produire sans l'intervention d'un ion, par simple rencontre de deux molécules à condition que l'énergie mise en jeu soit suffisamment considérable pour que le choc cesse d'être élastique.

L'activation par «choc de deuxième espèce» est produite par un atome de même nature ou de nature différente qui est en état d'excitation. La molécule activée cède au moment du choc une partie de son énergie interne à la molécule rencontrée. Cette hypothèse permet de concevoir une «activation primaire» par voie photochimique d'une molécule étrangère (métallique par exemple) qui donnerait ultérieurement seulement naissance à l'activation de la molécule réactionnelle par choc de seconde espèce.

Si nous avons pu réaliser une hydrogénation directe des carbures non saturés par l'hydrogène actif, une synthèse totale des carbures à partir des éléments constitutionnels dans l'effluve a seulement pu être réalisée en présence de mercure.

Nous sommes donc obligés d'admettre au moins momentanément le double mécanisme du choc mou et du choc de seconde espèce, mais en leur accordant uniquement l'importance de simples hypothèses de travail et sans vouloir donner une explication spéculative suffisante des phénomènes.

L'Hydrogène actif.

L'activation de l'hydrogène peut être produite par plusieurs procédés:

1) Simple dissociation de la molécule H^2 portée à haute température (32) au moyen d'un fil de platine incandescent. Tandis que dans le gaz ordinaire la perte de chaleur par conduction et par convection est proportionnelle à la puissance 1,9 de la température absolue, dans l'hydrogène cette perte devient à partir de 1500° proportionnelle à la puissance 5 de cette température. La différence d'énergie consommée se retrouve dans le travail de dissociation des molécules H^2 en atomes H.

2) Décharge obscure dans l'hydrogène (61) à basse pression. La production devient seulement sensible à la pression de 20 m/m de Hg environ et avec un débit de 4 litres heures (56).

3) Arc à haute tension avec électrodes en argent dans une atmosphère d'hydrogène (58)

4) Un certain nombre de procédés ont été signalés, tel que la décomposition des acides par le magnésium, l'explosion de mélanges tonnants, le passage de l'hydrogène sur du noir de platine ou de palladium. Mais la formation de l'hydrogène actif dans ces cas est bien loin d'être prouvée, soit que le gaz obtenu se rapprochait par son activité chimique de l'hydrogène naissant (42) ou que les procédés employés pour déceler sa présence n'étaient pas suffisamment spécifique. (15)

Réactifs de l'hydrogène actif.

On se sert, pour prouver l'existence de l'hydrogène actif, d'un certain nombre de propriétés que l'hydrogène ordinaire ne possède pas:

1) Réduction (avec modification de couleur) des oxydes métalliques MoO^3 et WO^3.

2) Luminescence produite par le contact de l'hydrogène actif avec des grains d'oxyde de thorium. Ce procédé permet de jalonner le trajet du gaz jusqu'à deux mètres de distance de l'électrode avec un débit suffisamment rapide et de déterminer sa durée d'existence qui est très brève (de l'ordre d'une seconde).

3) Combinaison directe de l'hydrogène actif avec le soufre à froid, avec formation d'H^2S et caractérisation de celui-ci. Le tube garni de soufre doit être à 50 cm en aval de l'électrode productrice (56). Nous nous sommes arrêtés, dans nos expériences préliminaires pour déterminer les meilleures conditions de production de l'hydrogène actif, au petit dispositif de la figure 1. qui présente entre le barboteur à azotate de plomb et le soufre, un long tampon de coton de verre serré.

Nature de l'hydrogène actif.

Les opinions sont très loin d'être concordantes sur la nature de l'hydrogène actif. La lueur de la décharge examinée par la méthode de Baget-Steiner présente un spectre de raies fortes régulièrement disposées appartenant à l'atome H (spectre de Balmer) qui se détache d'un spectre secondaire à raies nombreuses et diffuses (spectre de la molécule H^2). L'hydrogène actif serait donc constitué par de l'hydrogène atomique. C'est également la conclusion à laquelle arrivent Wood et Langmuir (62). Plusieurs autres auteurs en particulier Wendt et Landauer (60) ont attribués les propriétés spéciales de l'hydrogène actif à la molécule H^3 (hyzone).

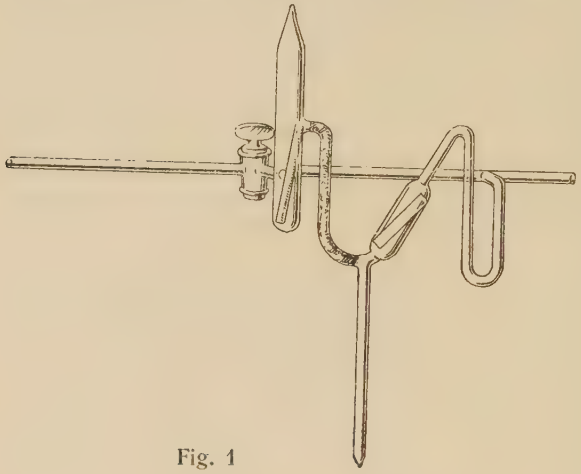


Fig. 1

D'autre part la coïncidence du potentiel du premier degré de resonnance de la molécule H^2 avec le potentiel accélérateur (11 volts 6 et 11 volts 4) (21) employé pour obtenir un gaz actif, fait penser à la présence dans l'hydrogène actif de molécules métastables, activées par les chocs d'ions (voir aussi p. 9).

L'étude quantitative de la dissolution de l'hydrogène dans certains métaux (Fe, Co, Ni, Cu) fait supposer que le gaz s'atomise dans cette dissolution. Mais comme l'hydrogène atomique ne peut pas exister au contact d'un métal, et qu'il se molécularise avec dégagement de chaleur (chalumeau de Langmuir) il faut admettre

que les produits de dissolution dans les métaux sont des ions positifs et des électrons. La molécule d'hydrogène donne donc naissance à des ions positifs et à des électrons suivant le mécanisme

$$H^2 = \overset{+}{2H} + \overset{-}{2e}$$

Enfin des considérations tirées de la théorie des quanta font prévoir l'existence de deux composants différents de l'hydrogène ordinaire. La preuve expérimentale de cette existence est fournie par les observation de Mecke [1]) qui signale deux genres de raies à intensités alternées comme si le spectre était donné par deux constituants présents à doses très inégales. La molécule d'hydrogène biatomique ne peut trouver son état d'équilibre que dans un mélange de deux variétés qui sont désignées sous les noms d'ortho et de para.

Mais toutes ces considérations ne donnent pas la solution, mais seulement quelques aspects du problème.

1) Mecke: Physik. Z. 1924 p. 597.

Appareillage.

La production de l'hydrogène actif se fait surtout à basse pression. De plus en opérant ainsi, on peut éviter en grande partie la polymérisation des produits primitifs ou des produits réactionnels signalée déjà par Berthelot (35) et par des travaux plus récents (41). Nous avons adopté un dispositif permettant une hydrogénation à très basse pression sur un courant continu de gaz.

Le mèlange gazeux est renfermé dans un gazomètre G d'une capacité totale de 8650 cm³ et gradué de 10 en 10 cm³ (Fig 2). L'introduction des gaz se fait par un robinet à trois voies R³ dont

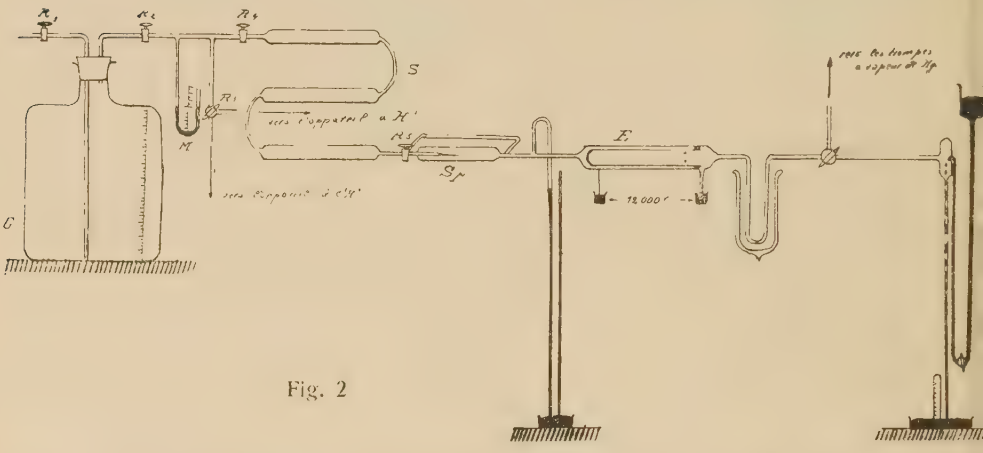


Fig. 2

deux branches sont respectivement soudées à l'appareil à éthylène ou acétylène (voir p. 19) et à l'appareil à hydrogène (voir p. 18). Les volumes introduits sont déduits par la loi de Mariotte en combinant les indications du manomètre à huile M et les volumes lus sur la graduation du gazomètre. Le robinet R⁴ permet le passage des gaz sur le serpentin S où s'effectue leur dessication sur de la chaux vive d'abord puis sur de l'andyre phosphorique. Les gaz arrivent ensuite dans la soupape Sp.

La construction de cette partie a soulevé de grandes difficultés. En effet, l'obtention d'un courant lent et régulier de gaz à très basse pression sont deux conditions à peu près contraditoires. Nous avons utilisé l'entrée par le tube capillaire et la Figure 3 montre en détail le montage employé.

Le capillaire permet l'entrée normale des gaz. La dérivation sert au passage direct pour purger l'appareil et les trompes. Le capillaire doit être suffisamment fin pour que la trompe à mercure Tr puisse entretenir à elle seule le vide de 1 à 2 m/m de Hg qui règne au delà de la soupape, sans qu'il soit nécessaire de faire appel à la trompe de Langmuir, qui sert uniquement à créer un vide préliminaire et à purger tout l'appareil. La construction de cette soupape a exigé une très grande habileté manuelle et nous sommes seulement arrivés après de nombreux essais à un modèle tenant le vide pendant 2 à 3 heures, temps que duraient généralement les hydrogénations. Le robinet R^5 est entouré d'un godet rempli de mercure et recouvert d'une couche d'huile de paraffine ce qui assure une étanchéité parfaite.

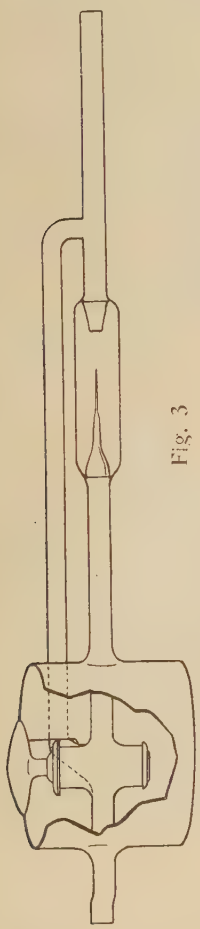


Fig. 3

L'électrode E (Fig. 4) est constituée par un manchon extérieur en verre de pyrex calibré de 40 m/m de diamètre. L'électrode intérieure est un cylindre creux en aluminium de 38 m/m de diamètre de sorte qu'il existe un espace annulaire de 1 m/m où les gaz sont obligés de passer, avant de quitter l'électrode par les quatre ouvertures pratiquées dans le cylindre. Le contact de l'électrode intérieure à travers le manchon de pyrex est assuré par un fil de tungstène qui plonge dans un godet à mercure. L'armature extérieure est une couche d'argent métallique déposée chimiquement et recouverte d'une feuille d'aluminium laminée. Il a été nécessaire d'avoir recours à cet artifice, parce qu'une feuille d'aluminium seule produit un contact trop imparfait avec établissement de nombreux petits arcs qui détruisent rapidement l'enveloppe de pyrex. L'échauffement de l'effluveur est assez considérable (jusqu'à 80° pour les grands régimes) ce qui nécessitait l'emploi du pyrex et par là-même entrainait de grandes complications dans les soudures (voir p. 16). Les gaz après avoir passé dans un tube refroidi dans un vase d'Arsonval sont extraits par une petite chute de mercure dont la hauteur est de 1 m 10. Sur cette conduite est placée en dérivation une trompe à vapeur de mercure à deux éléments et qui sert à faire un vide préliminaire rapide.

L'appareil à hydrogène, ainsi que les appareils producteurs d'éthylène et d'acétylène sont entièrement en verre soudé et sans joint. La soudure directe de l'électrode en pyrex sur les autres parties de l'appareil en verre de Bohème étant impossible, nous avons du recourir à l'artifice suivant : les deux extrémités placées bout à bout sont choisies rigoureusement de même diamètre. On les argente en précipitant l'argent d'une solution nitrique par le sel de Seignette. Il importe pour une bonne soudure ultérieure que ce dépôt soit aussi adhérent que possible, et pour cela un nettoyage méticuleux des surfaces à argenter est nécessaire. On recouvre cette couche d'argent d'un dépôt de cuivre par voie électrolytique, le dépôt ainsi apporté devant être d'au moins 0,50

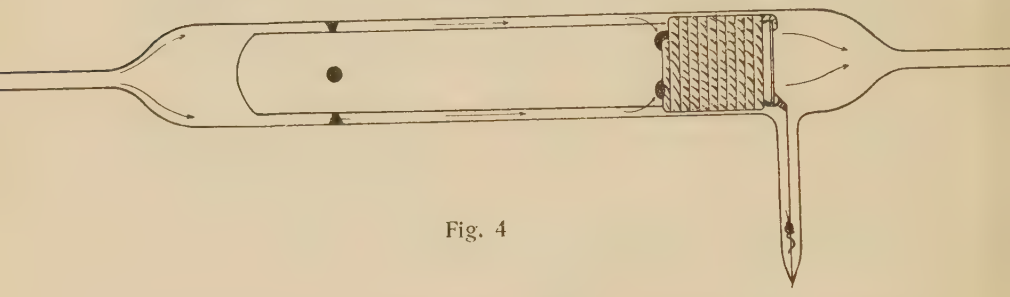


Fig. 4

m/m. Les deux tubes placés bout à bout sont alors soudés au fer par de l'étain pur. Les premières soudures que nous avions réalisées ne s'étaient pas montrées étanches, probablement par suite de la porosité du métal de soudure. Seulement l'utilisation de l'étain pur a permis l'obtention d'un joint tenant le vide. Pour donner plus de résistance mécanique à l'ensemble la soudure ainsi faite est noyée dans du ciment de Portland. Un pareil assemblage exige des soins méticuleux mais en compensation s'est relevé excellent dans la pratique. L'appareil ainsi construit a maintenu un vide initial de 0,8 m/m de Hg pendant 86 heures ne perdant que 2 m/m de Hg de pression. [1])

[1]) Dans les mêmes conditions un appareil d'essais comportant un joint en caoutchouc épais (tube à vide) recouvert d'une couche de bakélite avait perdu 23 m/m.

Montage électrique.

La source de haute tension était constituée par un transformateur de 3 K. V. A. à circuit magnétique ouvert, fonctionnant sur du courant triphasé et entièrement immergé dans de l'huile. La Figure 5 représente le schéma des connections. Le primaire est monté en potentiomètre double avec deux résistances liquides refroidies par circulation d'eau. Le rapport de transformation de l'appareil indiqué sur le bulletin de livraison est de 120/12.000 volts c'est à dire 1/100. Mais ce rapport ne s'est pas montré constant avec la tension du primaire. Comme nous ne disposions pas d'un voltmètre à haute tension dans le circuit secondaire, les tensions aux bornes de l'électrode furent déduites des indications du voltmètre du primaire en fonction du coéfficient de transformation correspondant. L'intensité du circuit secondaire est indiquée par un milliampèremètre thermique de notre construction, monté sur une épaisse plaque de verre et gradué par comparaison avec un appareil électromagnétique.

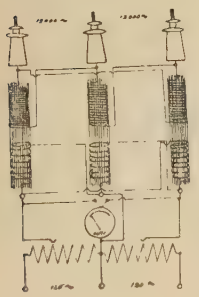


Fig. 5

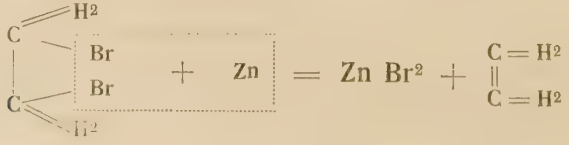
Préparation des gaz.

Hydrogène.

L'hydrogène a été obtenu par électrolyse de l'eau acidulée dans un petit appareil à cloche avec des électrodes entièrement en platine. Le débit étant très faible, il a été nécessaire de réduire à un minimum les volumes résiduels pour éviter une trop grande perte de gaz pour purger l'appareil. Nous sommes arrivés par l'emploi d'une très petite cloche et de tubes semi-capillaires à réduire le volume total à 23 cm^3. Le courant est fourni par un redresseur électro-ionique Philipps sous une tension de 4,8 volts. L'hydrogène produit passe sur de la mousse de platine chauffée au rouge, et l'eau qui se forme est retenue dans un tube refroidi. Le gaz ainsi obtenu a été régulièrement analysé à l'eudiomètre avant chaque série d'expérience par prélèvement à l'aide du robinet à trois voies R^3. Sa teneur en hydrogène pur a oscillé au cours des expériences entre 99,93 et 99,98 %. La nature des impuretés résiduelles n'a pas pu être déterminée. Mais l'analyse spectrale n'a jamais relevée l'existence de raies du carbone ou d'un composé de cet élément.

Éthylène.

La réaction de Williamson (action de l'acide sulfurique sur l'alcool éthylique) (13) ne nous a jamais donné un gaz suffisamment pur. L'emploi d'une série d'absorbeurs à acide sulfurique concentré pour éliminer l'éther éthylique et d'une autre à potasse pour éliminer l'anhydre sulfurique et carbonique, nous a permis l'obtention d'un gaz titrant au maximum 97,8 % en éthylène pur. Ce pourcentage est évidemment insuffisant, surtout pour un travail d'analyse comme le nôtre, étant donné que la composition des 2,8 % restants n'a jamais pu être déterminée exactement. Nous nous sommes alors adressés à une réaction indiquée par Sabanegew (49) et qui consiste à faire réagir du zinc sur le dibromure d'éthylène pur:



On opère en milieu alcoolique pour dissoudre le dibromure de zinc qui se forme. L'emploi de réactifs purs nécessite l'addition de quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre ou de chlorure de platine pour amorcer la réaction. Le générateur d'éthylène se compose alors très simplement d'une petite fiole conique à tubulure latérale (fiole à vide) dont le bouchon rodé porte un tube à entonnoir avec un robinet. Le flacon est garni de 50 grs. d'alcool à 95° additionné de 30 grs de zinc pur obtenu par distillation d'après les indications de Bertrand. Par le tube à entonnoir on ajoute peu à peu le dibromure d'éthylène. L'appareil est placé dans un mélange réfrigérant (sulfocyanure et eau aa p.e.) à —14 à —16° pour éviter l'évaporation et l'entrainement de l'alcool par suite de l'élévation de température, dont la réaction est accompagnée.

Le produit acheté dans le commerce sous la dénomination de Dibromure d'éthylène pur et dont les constantes doivent être:

point d'ébullition: 131,6°
et densité: 2,21324 à 0°

n'a pas répondu à ces constantes. Nous avons alors préféré le préparer nous même de deux façons différentes que voici:

1) Le brome se combine directement au monobromure d'éthylène en présence de fils de fer comme catalyseur avec mise en liberté d'acide bromhydrique (51)

$$CH^2\,Br - CH^3 + 2\,Br = CH^2\,Br - CH^2\,Br + BrH$$

On chauffe en tube scellé environ 1 heure au B. M. 55 grs de brome avec 40 grs de monobromure d'éthylène sur 10 grs de fer. Le produit de la réaction est porté d'abord à 100° pour chasser l'excès de brome puis distillé dans un appareil de Vigreux à 8 plateaux en ne recueillant que la fraction qui passe exactement à 131,5°. Cette réaction élégante présente pourtant tous les inconvénients et même tous les dangers de la chimie des tubes scellés. Aussi nous la déconseillons à moins d'être très habile en ces manipulations.

2) La deuxième réaction (9) consiste à recueillir l'éthylène impur donné par la réaction de Williamson dans du brome sous une couche d'eau jusqu'à décoloration de ce dernier. Le dibromure ainsi obtenu est lavé par décantation avec une solution de carbonate de soude, puis soumis à une double rectification comme précédemment.

L'éthylène préparé à partir du dibromure ainsi obtenu par sa

décomposition par le zinc s'est toujours montré très pur. Voici le résultat de quelques analyses eudiométriques. [1])

Prise d'essai	O^2 ajouté	V après combustion	V après absorption de CO^2	% en C^2 H^4
2,640	15,245	9,971	4,695	99,93
1,093	9,130	6,953	4,773	99,72
1,485	10,233	7,368	3,468	99,88
1,078	8,763	6,616	4,466	99,73
1,993	9,222	5,354	1,380	99,68
2,808	17,720	12,111	6.498	99,98

Moyenne: 99,82

Éthane.

La méthode de choix est celle des métaux ammonium suivant les indications de Lebeau (34) par action du dérivé hallogéné (généralement iodé) sur le sode-ammonium.

Ce dernier est obtenu par dissolution du sodium métallique dans de l'ammoniaque liquéfié. L'appareil que nous avons utilisé est une simplification de celui décrit par Lebeau en ce qu'il ne comporte qu'un seul vase d'Arsonval. Voici comment il est conçu (Fig. 6). Un vase d'Arsonval en pyrex de 500 cm^3 contient en T^1 et en T^2 deux tubes à essai en quartz, en S une sonde thermo-électrique (fer-constantan) et en B un barboteur à air. Les deux tubes en quartz sont garnis de sodium métallique et on fait arriver l'ammoniaque sec en plaçant convenablement les deux robinets R^1 et R^2. Le fond du vase d'Arsonval est garni d'une petite quantité d'air liquide dont l'évaporation est réglée par barbotage jusqu'à ce que la sonde indique —75° comme température de l'enceinte. L'ammoniaque se condense et

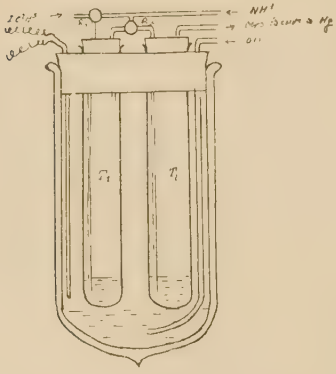


Fig. 6

[1]) Tous les volumes sont ramenés à la pression de 760 m/m de Hg et à la t° d 0°

dissout le sodium. On introduit alors l'iodure d'éthylène par R^1 en même temps que l'on fait baisser la température à —110°. La réaction s'effectue dans le tube T^1, tandis que le tube T^2 sert à arrêter l'excès de carbure iodé si le courant de ce dernier devenait trop rapide. La très basse température qui règne dans l'appareil retient l'ammoniaque, l'iodure d'éthyle et vapeur d'eau, de sorte que ce gaz obtenu est très pur.

Mais pour cette raison également la réaction est très lente.

Prise d'essai	O^2 ajouté	V après combustion	V après absorption de CO^2	% en C^2 H^6
1,499	15,266	11,522	7,777	99,97
1,638	13,984	9,890	5,797	99,93
1,482	14,008	10,310	6,610	99,89
1,503	14,608	10,854	7,099	99,99
1,518	15,269	11,477	7,684	99,98
1,601	13,122	9,123	5,123	99,98

Moyenne: 99,94

Acétylène.

L'acétylène a été préparé d'après les indications de Jungfleich (28) par action de l'eau sur le carbure de calcium. Le gaz est recueilli dans une solution ammoniacale de chlorure cuivreux. Cette dernière est décomposée par l'acide chlorhydrique et l'acétylène est ainsi régénéré. Le gaz s'est montré suffisamment pur à l'analyse.

Prise d'essai	C^2 ajouté	V après combustion	V après absorption de CO^2	% en C^2 H^2
0,951	12,885	12,411	10,511	99,89
0,823	11,028	10,618	8,974	99,90
1,001	10,736	10,261	8,253	99,89
1.142	11,811	11,240	8,958	99,98
1,093	10,100	9,555	7,371	99,93
0,989	11,289	10,796	8,820	99,98

Moyenne: 99,93

Oxygène.

L'oxygène dont nous nous sommes servis pour nos combustions a été livré par «L'AIR LIQUIDE». Il est donc obtenu par distillation de l'air atmosphérique. Aussi n'est-il jamais pur. Parmi les tubes mis à notre disposition nous avons choisi un de volume assez considérable (3 m^3), dont la teneur en oxygène s'est montrée particulièrement grande aux essais préliminaires (absorption par le pyrogallate alcalin).

Son titre exacte a été déterminé par analyse eudiométrique par rapport à un échantillon d'hydrogène pur.

Prise d'essai	H^2 ajouté	V après combustion	V après absorption de CO^2	% En O
1,225	18,250	17,031	17,030	99,78
1,055	13,901	12,852	12,852	99,77
1,207	12,055	10,870	10,869	99,78
1,790	14,070	12,288	12,285	99,78

Moyenne: 99,78 [1])

Nous avons ensuite vérifié par analyse spectrale l'absence d'hydrogène et des composés du carbone. Les raies et bandes que nous avons pu relever ont été les suivantes: (55)

6173 . . .	O	4941 . . .	O
6163 . . .	Ar	4923 . . .	O
6107 . . .	Ar	4688 . . .	O
6031 . . .	Ar	4679 . . .	O
5948 . . .	Az	4660 . . .	Az
5928 . . .	Az	4623 . . .	Az
5911 . . .	Ar	4562 . . .	Ar
5890 . . .	He	4423 . . .	O
5300 . . .	Pt?	4370 . . .	O
5190 . . .	Ar	4368 . . .	O

C'est cet oxygène qui nous a servi à faire toutes nos combustions en tenant compte du pourcentage en oxygène pur et en considérant les 0,22% restants comme un gaz inerte.

[1]) Une teneur aussi elevée est un très beau resultat au point de vue industriel. Mais nous croyons que ce fait ne constitue qu'une exception et que le tube resultait de l'évaporation des produits de queue du fractionnement.

Méthode d'analyse des gaz.

Considérations préliminaires.

La très basse pression que nous avions adoptée pour nos expériences nous permettait d'éliminer à peu prés totalement l'isomération des composés primaires et des produits réactionnels, mais par contre ne donnait qu'un débit très faible et des quantités minimes de gaz. Pour les réactions globales les échantillons disponibles s'élevaient facilement à 100 ou 120 cm^3 et permettaient ainsi des analyses assez complètes. Mais pour la détermination des vitesses et des courbes de réaction, les prises périodiques étaient de l'ordre de 1 à 1,5 cm^3. Il fallait donc une méthode d'investigation se rapprochant de la micro-analyse et capable au surplus de se prêter à des dosages en série.

Nous avons suivi la méthode de Lebeau et Damiens (35) modifiée par nous et adaptée à nos besoins. Cette méthode emploie des réactifs dissolvants et spécifiques permettant de séparer la série acéthylénique, de la série éthylénique et de la série des carbures saturés. Les carbures des deux premières sont régénérés par destruction du réactif dissolvant. La série grasse est alors entièrement liquéfiée et ses divers constituants séparés par distillation fractionnée.

Réactifs.

Réactif des carbures acétyléniques.

Pour la dissolution de ces carbures on emploie une solution alcaline d'iodomercurate de potassium (37) préparée d'après la formule suivante:

Iodomercurate de K . . .	25 grs.
Iodure de K	30 ,,
Eau distillée	100 ,,

La solution est privée de toute trace de gaz par ébullition prolongée et conservée dans des flacons toujours pleins. Le réactif est alcalinisé au moment de l'emploi par un fragment de potasse et les carbures sont régénérés par addition d'acide sulfurique.

Réactif des carbures éthyléniques. (37)

L'acide sulfurique concentré indiqué par Berthelot (4) ne dissout que les homologes supérieures de l'éthylène, mais il est sans action notable sur l'éthylène lui même. Son activité doit être catalisée

par addition d'anhydre vannadique ou d'anhydre chromique. Le réactif sulfo-vannadique suivant:

Anhydre vannadique [1]) . . . 1 grs.
Acide sulfurique à 66° B . . 100 grs.

est d'un emploi pratique étant donné sa grande vitesse et sa grande capacité d'absorption. [2])

Les solutions iodo-mercuriques et sulfo-vannadiques souillent abondamment le mercure. Il est indiqué de ne les introduire que dans de petites cuves en verre spécialement réservées à leur usage.

Technique générale de l'analyse.

Pour toutes les manipulations d'analyse, lecture des volumes, correction des menisques, transvasements, combustions eudiométriques etc. nous avons suivi les indications de Berthelot (2).

Les échantillons recueillis sur la cuve à mercure de la trompe d'extraction sont transportés sur la grande cuve où se font les dosages. Berthelot indique (traité p. 244) pour le transport des gaz d'une cuve à l'autre l'emploi d'une pince et d'une petite cuillère remplie de mercure. Ce dispositif est peu pratique parcequ'il immobilise les deux mains. Nous avons imaginé un petit appareil (Fig 7) constitué par un support qui porte rivé au centre de son plateau un épais disque de caoutchouc de 25 m/m de diamètre et sur la tige duquel glisse un bras qui porte à son extrémité une coupole hémisphérique. Toutes les parties métalliques sont soigneusement recouvertes d'une épaisse couche de vernis pour éviter les souillures du mercure. On glisse le support sous l'éprouvette à transporter que l'on immobilise en serrant à l'aide de la vis contre le disque en caoutchouc. L'échantillon de gaz peut être ainsi transporté et même conservé sans crainte de fuite ou d'introduction de gaz étrangers, accidents qui arrivent fré-

Fig. 7

[1]) L'anhydre vannadique s'obtient facilement par calcination modérée du vannadate d'ammoniaque.

[2]) Nous avons également expérimenté un réactif sulfo-ferrique. Ce dernier dissout très bien les carbures éthylèniques, moins rapidement que les précédants mais il a l'avantage de ne pas attaquer le mercure de la cuve. Pour donner toute garantie il aurait fallu faire des essais d'absorption et de régénération quantitatives ainsi que vérifier la spécificité de ce réactif vis-à-vis les carbures éthyléniques seulement.

quemment en transportant un tube d'une cuve à l'autre. Après la lecture du volume on procède à l'absorption des carbures acétyléniques et éthyléniques par les réactifs correspondants. Nous avons complètement rejeté la méthode des pipettes de Dogère (3) qui ne se prête qu'à des opérations isolées et qui nécessite des quantités assez importantes de gaz, pour employer une petite pipette de Bunte modifiée et conçue de la façon suivante: (Fig. 8) une burette graduée est fermée à sa partie inférieure par un robinet R_1 à la suite duquel elle s'élargit en entonnoir. La partie supérieure porte un robinet R_2 sur lequel est assujetti par un rodage une petite cloche renversée. L'extrémité de ce robinet est un tube capillaire dont le diamètre est encore rétréci par coup de chalumeau. Le zéro de la graduation est le rétrécissement capillaire et le volume résiduel surmontant ce rétrécissement est déterminé en remplissant la pointe de mercure et en le pesant. Pour certaines pipettes nous sommes arrivés à réduire ce volume énormément et par là même aussi l'erreur introduite dans l'analyse.

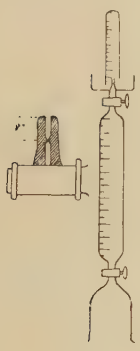


Fig. 8

Pipette	Volume total	Volume résiduel	Erreur dûe à V°
1	7,658	0,023	0,3 %
6	10,637	0,089	0,9 %
7	6,299	0,043	0,8 %
9	7,815	0,028	0,4 %
16	7,113	0,019	0,3 %

Le fonctionnement de cette pipette est le suivant: l'appareil est entièrement rempli de mercure, puis on introduit un volume donné de gaz et on ajoute le réactif absorbant. Les deux robinets fermés on retire la burette de la cuve et on favorise la dissolution par agitation. On replace de temps en temps la burette sur la cuve à mercure en ouvrant le robinet inférieur pour laisser la pression s'équilibrer jusqu'à dissolution totale. La cloche supérieure est alors coiffée d'une éprouvette graduée (ou d'un appareil identique lorsqu'il s'agit d'employer à nouveau un réactif absorbant). Les deux robinets étant ouverts on enfonce l'ensemble dans la cuve à mercure. Les gaz sont chassés dans l'éprouvette supérieure et le

liquide s'arrête automatiquement au rétrécissement capillaire. La séparation n'est pas totale du fait du volume résiduel V^0. Mais l'erreur introduite est faible comme nous venons de le montrer (voir p. 25). De plus dans les mesures de précision (vitesse de réaction) nous avons toujours tenu compte de V^0 qui est connu pour chaque pipette.

Séparation des carbures saturés.

Le mélange restant après l'élimination des carbures acétyléniques et éthyléniques ne peut plus renfermer que de l'hydrogène et des carbures saturés. Pour les échantillons très faibles de gaz nous avons dû nous contenter de séparer l'hydrogène et le méthane et de considérer en bloc le résidu comme des homologues supérieures du méthane Pour des quantités de gaz plus importantes un fractionnement de ce résidu a pu être fait. Cette séparation s'opère en refroidissant le mélange gazeux dans un petit ballon de pyrex à la température de l'air liquide. Dans ces conditions l'hydrogène ne se condense pas. Le méthane quoique condensé possède une tension de vapeur encore suffisante pour pouvoir être extrait à la trompe de mercure. Si l'on fait ainsi un vide suffisant on extrait du mélange gazeux tout l'hydrogène et tout le méthane, tandis que les homologues supérieures de ce dernier restent dans le ballon. Le mélange hydrogène-méthane est soumis à l'analyse eudiométrique dont les équations sont les suivantes :

$$H^2 + O = H^2O \qquad CH^4 + 2O^2 = CO^2 + 2H^2O$$
$$2V + 1V = 0V \qquad 2V + 4V = 2V$$

La contraction observée est la somme des contractions dues à l'hydrogène X et au méthane Y :

$$^3/_2\,X + 2\,Y = \text{contraction}$$

et que le gaz carbonique produit résulte uniquement de la combustion du méthane ;

$$0\,X + 2\,Y = CO^2$$

Ces deux équations donnent la composition du mélange.

Pour un certain nombre de réactions globales la composition du mélange résiduel a été déterminée en employant soit la méthode de Lebeau et Damiens (35) soit la méthode algébrique de Berthelot (5).

Dans le premier cas, le mélange placé sur l'air liquide ne renferme plus que l'éthane, le propane et l'isopropane. En plaçant le ballon à —127°, l'isopropane est entièrement retenu et on extrait uniquement le mélange éthane-propane, dont les équations eudiométriques sont les suivantes ;

$$C^2 H^6 + 7\,O = 2\,CO^2 + 3\,H^2 O$$

contraction 2,25

$$2\,V + 7\,V \qquad 4\,V$$

$$C^3 H^8 + 10\,O = 3\,CO^2 + 4\,H^2 O$$

contraction 2

$$2\,V + 10\,V = 6\,V$$

de sorte que l'on pourra écrire:

$$2{,}25\,X + 2\,Y = \text{contraction}$$
$$2\,X + 3\,Y = CO^2$$

Avec un matériel convenable cette méthode est de beaucoup à préférer à celle de Berthelot dont le principe est le suivant:

On brûle dans l'eudiomètre une première fraction du mélange gazeux ce qui donne trois équations: volume initial — gaz carbonique formé — contraction. Une deuxième partie est traitée par un ou plusieurs dissolvants quelconque et on note la diminution définitive éprouvée par l'action du ou des solvants. Le résidu de cette opération est de nouveau analysé par combustion ce qui donne trois nouvelles équation qui comparées aux trois premières et à la diminution de volume permettent de calculer quels résultats eudiométriques aurait fourni la fraction disparue par dissolution. On obtient ainsi un système de 3 équations à 3 inconnues.

Marche des expériences.

Le remplissage du gazomètre se fait par le robinet à trois voies R_3 qui est directement soudé aux appareils à hydrogène et à acétylène ou éthylène. Le gazomètre rempli, on abandonne le mélange pendant 48 heures pour laisser la diffusion se faire et obtenir une composition homogène. La composition exacte du mélange est alors controlée par absorption ou par analyse eudiométrique avant et après chaque série d'expérience. Pendant ce temps on purge soigneusement tout l'appareil (jusqu'au robinet R_2) en créant pendant deux heures et à trois reprises un vide de l'ordre de $^1/_{10}$ de m/m de Hg à l'aide d'une trompe à vapeur de mercure à deux éléments. En même temps on actionne la chute pour la débarrasser de toute trace de gaz. Après un premier vide on laisse entrer lentement le mélange du gazomètre par l'orifice capillaire, puis directement par la déviation de la soupape. On refait le vide pendant deux heures et ainsi de suite. L'électrode est mise sous tension au troisième vide pour avoir atteint un régime stable quand la série d'expériences proprement dite commence. En effet la valeur des résistances liquides diminue rapidement avec la température. Pour une tension de 12.000 volts sous une intensité de 2,5 à 3 milliampères l'eau de réfrigération des deux résistances du primaire indique de 28 à 30° comme température de sortie sous un débit de 8 l/h.

L'ensemble de l'appareil étant soigneusement purgé de toute trace de gaz étranger, le régime électrique étant devenu stable, l'expérience commence. Il reste à ce moment encore 0,800 à 0,900 l du mélange gazeux qui doit servir

1) à la détermination des produits de réaction,
2) à la détermination des vitesses et des courbes de réaction,
3) à la vérification de la composition du mélange à la fin de la série.

Résultats.

Nous donnons ci-dessous un certain nombre de résultats de nos expériences. Nous avons dû en écarter beaucoup, et pour des raisons diverses dont malgré des recherches plus poussées la vraie raison nous échappe encore. Nous avons éliminé ainsi:

1) Les séries où la composition du mélange primitif s'est montrée différente de plus de 5% à la fin de l'expérience. Ce fait est surtout arrivé avec des mélanges gazeux riches en hydrogéne. Le phénomène est probablement dû à une diffusion plus rapide de l'hydrogène à travers l'orifice capillaire ce qui a pour effet d'enrichir graduellement le mélange restant en carbure.

2) Les séries d'expériences qui étaient accompagnées de brusques changements dans le régime électrique. Nous avons constaté à diverses reprises une augmentation notable de l'intensité du courant dont la valeur moyenne était de 2,5 à 3 milliampères dans le circuit secondaire. Pour de faibles variations nous avons toujours admis une proportionalité du rendement à l'intensité du courant secondaire et nous avons corrigé tous nos résultats dans ce sens. Cette conception peut uniquement être justifiée par un soucis d'homogénéité et pour pouvoir éliminer une variable du système. Mais dès que l'intensité dépassait de 30% la valeur du régime stable nous avons rejeté la série.

Hydrogénation de l'éthylène.

Série A. Expérience 1

Composition du mélange : éthylène/hydrogène = $^1/_8$
11,11 % éthylène

% en H	% en $C^2 H^2$	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,93	99,76	11,06 $C^2 H^4$ 88,80 H^2	11,03 88,82 0,14	14,91 $C^2 H^4$ 84,90 H^2
après 99,93	99,76	0,14 résidu	18,80 81,98 0,22	0,19 résidu

Réaction globale

temps	volume de l'échantillon	% de C tervalent se trouvant à l'état de				% de C =	perte en C
		$C^2 H^4$	$C^2 H^6$	$C^3 H^8$	C total [1])		
0^h—0,48	66,43	1,281	1,438	0,902	3,621	95,762	0,617
0,50—1,43	74,89	1,613	1,983	1,387	4,983	92,819	2,198
0,46—2,40	112,52	1,026	1,178	0,995	3,199	96,001	0,800

Remarques :

1) La première analyse est calculée sur la composition du mélange déterminé avant l'expérience (colonne 4 ligne 1 du tableau 1). La deuxième, sur la composition moyenne calculée (colonne 5) et la troisième, sur la composition expérimentale après l'expérience (colonne 4, ligne 8). Il est absolument nécessaire d'opérer ainsi, étant donné la composition du mélange change constamment

[1]) Cette colonne represente en même temps le rendement en C saturé à partir de 100 parties de C à double liaison.

en fonction du temps avec augmentation en carbone et perte en H.

2) Une certaine quantité de carbone n'est plus retrouvée. Cette fraction devient parfois assez importante. Une partie se trouve à l'état d'homologues supérieures saturés. Nous avons dû négliger ce terme d'ailleurs très faible (0,083 à 0,110) dans le cas précédent, parce qu'il compliquait et retardait nos analyses. La fraction la plus importante se dépose sous forme de goudron ou d'un enduit noir pulvérulent dans l'électrode même. Son importance augmente au fur et à mesure que la teneur en hydrogène des mélanges diminue. Le dépot pulvérulent a été analysé par combustions, dont voici un certain nombre de résultats:

Prise d'essai	CO^2 obtenu	% en C
0,093 gr.	0,408	99,8
0,115 ,,	0,504	99,7
0,087 ,,	0,375	98,5

Ce résidu est donc constitué par du carbone presque pur. Il a nécéssité des démontages fréquents et des nettoyages de l'appareil, particulièrement de l'éléctrode.

Vitesse de réaction. [1])

temps	vitesse
0^h— 0,02	$0,0 \times 10^3$
0,10 — 0,12	3,1 ,,
0,20 — 0,22	6,2 ,,
0,30 — 0,32	6,6 ,,
0,40 — 0,42	5,8 ,,
0,50 — 0,53	5,8 ,,
0,60 — 1,02	6,3 ,,
1,20 — 1,22	6,2 ,,
1,40 — 1,42	6,2 ,,
1,60 — 2,02	5,8 ,,

[1]) Nous considérons comme vitesse de réaction la quantité de C tetravalent $\times 10^3$ formée dans 2 minutes et prélevée périodiquement toutes les 10 minutes, ramenée a un débit unitaire de 1 l/h. Cette notion très arbitraire doit servir uniquement à nous permettre quelques considérations sur la réaction en question.

Série A. Expérience 2

Composition du mélange : éthylène/hydrogène = $^1/_5$

16,66 % éthylène

% en H	% en $C^2 H^4$	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,91	99,76	16,28 $C^2 H^4$ 83,44 H^2 0,28 résidu	16,23 83,40 0,37	17,93 $C^2 H^4$ 81,71 H^2 0,36 résidu
après 99,91	99,76		19,63 80,02 0,35	

Réaction globale

temps	volume	% de C tetravalent se trouvant à l'état de				% de C =	perte en C
		CH^4	$C^2 H^6$	$C^3 H^8$	total		
0^h—1,02	82,71	0,102	1,348	0,487	1,937	95,442	2,621
1,05—1,58	76,36	0,097	1,175	0,579	1,851	94,661	3,488
2,03—2,49	64,18	0,113	1,323	0,603	2,039	94,865	3,106

Vitesse de réaction.

temps	vitesse
0^h— 0,02	$0{,}0 \times 10^3$
0,10 — 0,12	1,3 ,,
0,20 — 0,22	4,2 ,,
0,40 — 0,42	4,1 ,,
0,60 — 1,02	4,2 ,,
1,20 — 1,22	3,8 ,,
1,40 — 1,42	3,2 ,,
1,60 — 2,02	3,2 ,,

Série A. Expérience 3

Composition du mélange: éthylène/hydrogène: $^1/_3$
25 % éthylène

% en H	% en $C^2 H^4$	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,94	99,80	25,18 $C^2 H^4$ 73,93 H^2 0,89 residu	25,22 74,00 0,78	25,87 $C^2 H^4$ 73,09 H^2
après 99,94	99,80		26,52 72,18 1,30	1,04 résidu

Réaction globale

temps	volume	% de C tétravalent se trouvent à l'état de				% en C =	perte en C
		CH^4	$C^2 H^6$	$C^3 H^8$	total		
0^h - 0,59	74,24	0,112	0,715	0,886	1,713	95,621	2,666
1,08 1,49	60,18	0,099	0,903	0,413	1,415	95,567	3,018
2,00—2,53	73,76	0,098	0,604	0,626	1,328	95,572	3,100

Vitesse de réaction

temps	vitesse
0^h— 0,02	$0,0 \times 10^3$
0,10 — 0,12	1,0 ,,
0,20 — 0,22	1,8 ,,
0,30 — 0,32	2,2 ,,
0,40 — 0,42	2,2 ,,
0,60 — 1,02	2,3 ,,
1,20 — 1,22	2,2 ,,
1,40 — 1,42	2,2 ,,

Série A. Expérience 4

Composition du mélange : éthylène/hydrogène = $^1/_2$

33 % éthylène

% en H	% en $C^2 H^4$	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,92	99,85	33,18 $C^2 H^4$ 66,34 H^2 0,58 résidu	33,22 66,32 0,46	33,08 $C^2 H^4$ 65,74 H^2 0,46 résidu
après 99,92	99,85		34,28 65,16 0,46	

Réaction globale

temps	volume	% de C tetravalent se trouvant à l'état de				% en C =	perte
		CH^4	$C^2 H^6$	$C^3 H^8$	total		
0^h—0,57	83,18	0,102	0,879	0,307	1,288	95,328	3,384
0,59—1,48	76,75	0,093	0,654	0,271	1,018	94,206	4,771
1,53—2,30	55,98	0,096	0,610	0,657	1,363	95,800	2,837

Vitesse de réaction.

temps	vitesse
0^h— 0,02	$0,0 \times 10^3$
0,10 — 0,12	0,3 ,,
0,20 — 0,22	1,2 ,,
0,40 — 0,42	1,8 ,,
0,60 — 0,62	1,6 ,,
1,10 — 1,12	1,7 ,,
1,30 — 1,32	1,8 ,,
1,50 — 1,52	1,6 ,,
1,60 — 2,02	1,6 ,,

Série A. Expérience 5

Composition du mélange: éthylène/hydrogène: $^1/_1$

50 % éthylène

% en H	% en $C^2 H^4$	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,90	99,78	49,48 $C^2 H^4$ 49,23 H^2 1,29 residu	49,50 49,36 1,14 51,18 48,23 0,59	50,34 $C^2 H^4$ 48,79 H^2 0,78 résidu
après 99,90	99,78			

Réaction globale

temps	volume	% de C tétravalent se trouvent à l'état de				% en C =	perte
		CH^4	$C^2 H^6$	$C^3 H^8$	total		
0^h - 0,60	85,33	0,065	0,855	0,277	1,203	93,218	5,579
1,05 - 1,55	79,18	0,042	0,783	0,163	0,988	96,400	2,612
1,59—2,60	84,26	0,073	0,921	0,008	1,002	95,222	3,776

Vitesse de réaction

temps	vitesse
0^h— 0,02	0,0 × 10^3
0,10 — 0,12	0,3 ,,
0,20 — 0,22	0,8 ,,
0,30 — 0,32	1,2 ,,
0,40 — 0,42	1,2 ,,
0,60 — 1,02	1,1 ,,
1,10 — 1,12	1,0 ,,
1,30 — 1,32	1,1 ,,
1,40 — 1,42	1,2 ,,
1,60 — 2,02	1,0 ,,

Série A. Expérience 6

Composition du mélange : éthylène/hydrogène = $^2/_1$

66,66 % éthylène

% en H	% en $C^2 H^4$	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,91	99,82	66,25 $C^2 H^4$ 33,18 H^2 0,57 résidu	66,21 33,18 0,61	66,28 $C^2 H^4$ 33,09 H^2 0,63 résidu
après 99,91	99,82		66,33 33,00 0,67	

Réaction globale

temps	volume	% de C tetravalent se trouvant à l'état de				% en C =	perte
		CH^4	$C^2 H^6$	$C^3 H^8$	total		
0^h—0,53	83,32	0,089	0,321	0,190	0,601	82,188	17,211
0,60—1,55	84,63	0,063	0,222	0,193	0,478	80,010	19,512
1,59—2,58	81,07	0,022	0,275	0,166	0,463	79,988	19,548

Vitesse de réaction.

temps	vitesse
0^h— 0,02	0,0 × 10^3
0,10 — 0,12	0,0 ,,
0,20 — 0,22	0,1 ,,
0,30 — 0,32	0,3 ,,
0,40 — 0,42	0,6 ,,
0,60 — 1,02	0,6 ,,
1,20 — 1,22	0,5 ,,
1,40 — 1,42	0,5 ,,
1,60 — 2,02	0,6 ,,

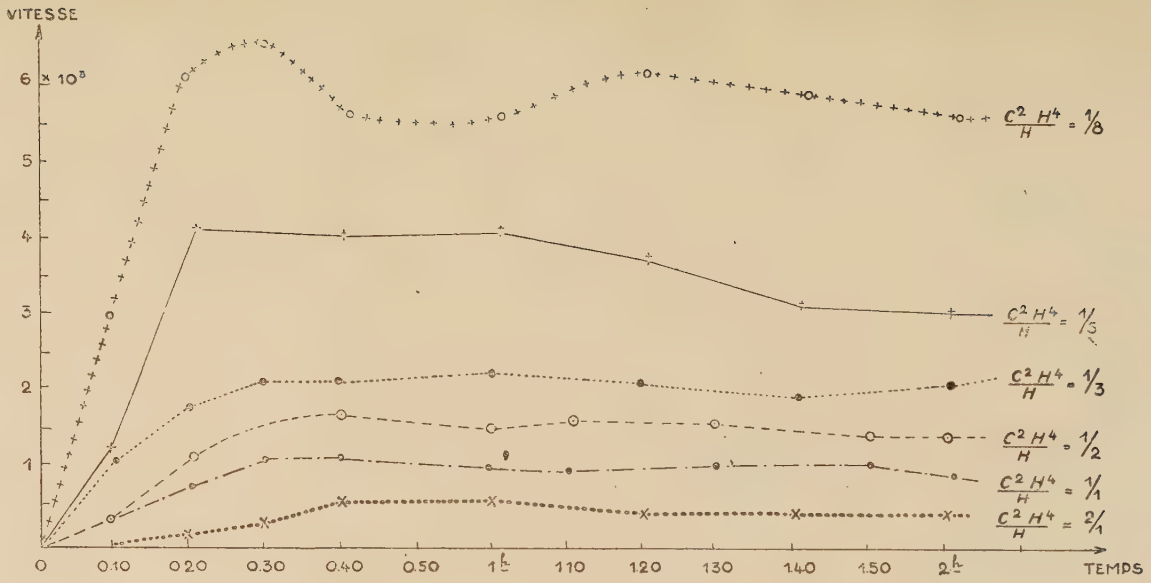


Fig. 9

Courbes des varations de la vitesse de réaction en fonction de la composition du mélange.

Remarques.

1) Le mélange théorique éthylène-hydrogène à parties égales est très loin de présenter un rendement d'hydrogénation maximum. Ce rendement parait augmenter régulièrement avec la teneur en hydrogène des mélanges au moins dans les conditions où ils nous était possible de suivre l'expérience avec un appareil à courant continu. Nous avons essayé de déteminer le mélange d'hydrogénation optimum dans un appareil statique (effluveur de Berthelot) en enfermant des mélanges connus et à des pressions déterminées (20 m/m env.) dans l'effluveur mis sous tension pendant un temps variable. Mais l'action de la décharge continue à se manifester sur les produits déjà formés, et la présence de ces homologues supérieures à un état de condensation parfois très avancé ne permet plus aucune conclusion.

Donc en résumé, lorsqu'on arrive à soustraire les produits de la réaction suffisamment rapidement, le rendement en C saturé augmente avec la teneur en hydrogène du milieu, sans qu'il nous soit possible de préciser la limite supérieure.

2) Nous avons réservé dans nos tableaux une colonne indiquant le pourcentage en carbone non retrouvé dans nos analyses, parce que cette perte est remarquablement constante, au moins aussi longtemps que le mélange est plus riche en carbure qu'en hydrogène. Elle varie en effet entre les limites extrêmes de 2,612 et 5,579 pour monter immédiatement à 19% si le carbone est en excès par rapport à l'hydrogène. Comme le carbone se retrouve surtout à l'état d'un dépôt solide dans l'appareil et dans l'électrode nous devons admettre une rupture de la molécule, probablement au niveau de la double liaison $C H^2 = C H^2$ et mise en liberté de l'hydrogène à partir du radical $CH^2=$ instable.

Cette hypothèse semble encore se justifier par le fait que l'éthylène saturé ne se retrouve pas uniquement à l'état d'éthane, mais aussi sous forme de méthane et de propane. Le radical $CH^2=$ semble donc pouvoir subir plusieurs sorts:

1) ou il est hydrogéné au maximum et passe à l'état de méthane,
2) ou il est soudé sur de l'éthylène pour donner du propane,
3) ou il est détruit avec mise en liberté de carbone.

Nous avons voulu vérifier si la formation de méthane et de propane se faisait bien à partir de l'éthylène ou du radical $CH^2=$ ou seulement après hydrogénation de ces corps, c'est-à-dire à partir de l'éthane. Pour cela nous avons soumis un mélange d'éthane et d'hydrogène en excès à l'action de l'effluve. En opé-

rant à la pression de 25 m/m nous avons bien obtenu une polymération de l'éthane, mais jamais une scission de la molécule avec obtention de méthane. La polymérisation a même pu être considérablement réduite (jusqu'à 1,28%) en opérant à très basse pression (0,01 m/m de Hg) du coté de l'électrode et avec un débit très rapide (6 l/h). Il semble résulter de là que l'effluve électrique

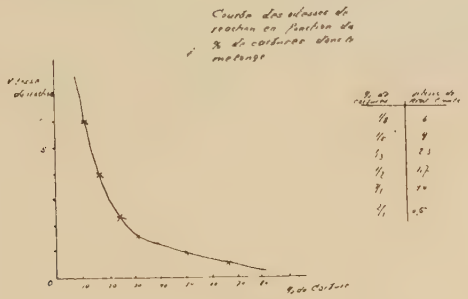


Fig. 10

Courbe des vitesses de réaction limite en fonction de la composition du mélange.

a beaucoup de difficultés à désintégrer la molécule saturée et que l'hydrogénation se fait sur le radicale $CH^2=$ simple ou fixé sur des radicaux semblables avec une liaison seulement. De plus à très basse pression, les carbures saturés paraissent parfaitement stables à l'effluve électrique.

Influence de la pression.

Pour étudier l'influence de la pression nous nous sommes adressés au mélange théorique éthylène et hydrogène à parties égales, quoique ce mélange présente à la pression de 25 m/m un très faible rendement. Mais l'étude des mélanges plus riche en hydrogène s'est montrée complètement impossible à très basse pression, l'hydrogène passant presqu'en totalité seul à travers la soupape et le mélange final marquait une composition différente de 80% de sa valeur initiale. La très basse pression fait varier également très considérablement la résistivité de l'espace compris entre les électrodes, d'où il résulte une très grande variation de l'intensité qui passe dans le circuit secondaire. Pour éliminer cette variable nous avons réduit le rendement en carbure tétravalent à l'unité d'intensité, en admettant que le rendement est une fonction linéaire de cette intensité. [1])

Le travail à très basse pression devient extrêmemènt difficile et les régimes gazeux et électriques manquent parfois totalement de stabilité. Les échantillons gazeux prélevés périodiquement sont extrêmement petits de sorte que leur analyse est entachée d'une erreur assez élevée. Mais le rendement très considérable que l'on obtient à basse pression permet pourtant des conclusions intéressantes sur la valeur et sur le mécanisme de l'hydrogénation des carbures.

1) Ce fait nous semble peu probable parce que nous avons observé des variations de l'ordre de 1 à 60, ou même des variations périodiques.

Série B. Expérience 1

Pression : 23—25 m/m de Hg Mélange $\frac{\text{éthylène}}{\text{hydrogène}} = \frac{I}{I} = 50\ \%$

Composition du mélange

% en H	% en $C^2 H^4$	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,90	99,78	49,48 $C^2 H^4$ 49,23 H^2 1,29 residu	49,50 49,36 1,14 51,18 48,23 0,59	50,34 $C^2 H^4$ 48,79 H^2 0,78 résidu
après 99,90	99,78			

Réaction globale

temps	volume	% de C tétravalent se trouvent à l'état de				% en C =	perte
		CH^4	$C^2 H^6$	$C^3 H^8$	total		
0^h - 0,60	85,33	0,065	0,855	0,277	1,203	93,218	5,579
1,05 - 1,55	79,18	0,042	0,783	0,163	0,988	96,400	2,612
1,59—2,60	84,26	0,073	0,921	0,008	1,002	95,222	3,776

Vitesse de réaction

temps	vitesse
0^h— 0,02	$0,0 \times 10^3$
0,10 — 0,12	0,3 ,,
0,20 — 0,22	0,8 ,,
0,30 — 0,32	1,2 ,,
0,40 — 0,42	1,2 ,,
0,60 — 0,62	1,1 ,,
1,10 — 1,12	1,0 ,,
1,30 — 1,32	1,1 ,,
1,40 — 1,42	1,2 ,,
1,60 — 1,62	1,0 ,,

Série B. Expérience 2

Pression: 9—10 m/m de Hg Mélange $\frac{\text{éthylène}}{\text{hydrogène}} = \frac{I}{I} = 50\ \%$

Composition du mélange

% en H	% en $C^2 H^4$	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,97	99,83	48,93 $C^2 H^4$ 49,68 H^2	48,93 48,60 1,47	49,96 $C^2 H^4$ 48,39 H^2
après 99,97	99,83	1,39 résidu	51,00 48,18 1,72	1,65 résidu

Réaction globale

temps	volume	% de C tetravalent se trouvant à l'état de				% en C =	perte
		CH^4	$C^2 H^6$	$C^3 H^8$	total		
0^h—0,60	65,18	2,177	1,071	0,933	4,181	91,029	4,790
1,04—1,59	69,63	2,099	1,100	0,807	4,006	90,287	5,707
2,03—2,60	68,28	2,643	1,755	0,270	4,668	91,333	3,999

Vitesse de réaction.

temps	vitesse
0^h— 0,02	$0,0 \times 10^3$
0,10 — 0,12	3,1 ,,
0,20 — 0,22	5,8 ,,
0,30 — 0,32	5,8 ,,
0,40 — 0,42	6,2 ,,
0,50 — 0,52	6,2 ,,
0,60 — 1,02	6,2 ,,
1,20 — 1,22	6,0 ,,
1,40 — 1,42	6,0 ,,
1,60 — 2,02	6,1 ,,

Série B. Expérience 3

Pression: 5—6 m/m de Hg Mélange $\frac{\text{éthylène}}{\text{hydrogène}} = \frac{I}{I} = 50\ \%$

Composition du mélange

% en H	% en $C^2 H^4$	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,96	99,93	49,45 $C^2 H^4$ 49,43 H^2 1,12 residu	49,50 49,48 1,02 51,03 49,00 0,0	50,26 $C^2 H^4$ 49,24 H^2 0,50 résidu
après 99,96	99,93			

Réaction globale

temps	volume	% de C tétravalent se trouvent à l'état de				% en C =	perte
		CH^4	$C^2 H^6$	$C^3 H^8$	total		
$0^h - 2,02$	43,80	2,427	0,123	0,485	2,925	95,212	1,863
2,10 - 3,34	50,83	3,589	0,429	0,225	4,233	94,675	1,092
3,40—4,40	28,39	5,222	0,555	0,245	6,022	92,875	1,103

Vitesse de réaction

temps[1])	vitesse
0^h— 0,02	$0,0 \times 10^3$
0,10 — 0,12	1,9 ,,
0,20 — 0,22	3,6 ,,
0,30 — 0,32	4,8 ,,
0,40 — 0,42	6,0 ,,
0,50 — 0,52	7,1 ,,
0,60 — 1,02	8,0 ,,
1,20 — 1,22	8,3 ,,
1,40 — 1,42	8,2 ,,
1,60 — 2,02	8,2 ,,

[1]) Les volumes receuillis en 2 minutes sont trop faibles pour pouvoir être analysés. La prise de l'échantillon se fait alors pendant 5 minutes, et on considère comme vitesse les $^2/_5$ du carbone tétravalent formé (voir p. 31) en admettant que la production de carbure saturé est constante pendant les 5 minutes que dure le prélèvement.

Série B. Expérience 4

Pression: 2—3 m/m de Hg Mélange $\frac{\text{éthylène}}{\text{hydrogène}} = \frac{I}{I} = 50\ \%$

Composition du mélange

% en H	% en C^2H^4	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,95	99,83	49,49 C^2H^4 49,36 H^2	49,50 49,35 1,15	49,75 C^2H^4 49,30 H^2
après 99,95	99,83	1,25 résidu	51,00 49,25 0,0	1,05 résidu

Réaction globale[1])

temps	volume	% de C tetravalent se trouvant à l'état de			% en C =	perte
		CH^4	C^2H^6 C^3H^8	total		
0h—5,08	122,48	18,003	4,577	22,580	75,158	2,266

Vitesse de réaction.[2])

temps	vitesse
0h— 0,02	$0,0 \times 10^3$
0,10 — 0,12	1,0 ,,
0,20 — 0,22	2,0 ,,
0,30 — 0,32	2,6 ,,
0,40 — 0,42	3,5 ,,
0,50 — 0,52	4,5 ,,
0,60 — 1,02	6,0 ,,
1,20 — 1,22	8,0 ,,
1,40 — 1,42	9,5 ,,
1,60 — 2,02	9,7 ,,

1) A partir de cette pression il n'a plus été possible de déterminer la réaction globale sur plusieurs échantillons.

2) Le carbone saturé n'est plus dosé par analyse eudiométrique. On considère comme tel, la différence entre le carbone primitif et le carbone éthylènique non transformé. Il comprend par suite également la quantité de carbone non retrouvé. Mais comme l'analyse montre qu'à très basse pression cette fraction reste sensiblement constante, l'erreur introduite ne se traduit que par un leger decalage des courbes de vitesse.

Série B. Expérience 5

Pression: 15,3 à 15,8 m/m huile de vaseline (d = 0,885) = I m/m de Hg environ

Mélange $\frac{\text{éthylène}}{\text{hydrogène}} = \frac{I}{I} = 50\ \%$

Composition du mélange

% en H	% en C^2H^4	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,90	99,78	49,48 C^2H^4 49,23 H^2 1,29 residu	49,53 49,30 1,17	50,23 C^2H^4 48,76 H^2 1,01 résidu
après 99,90	99,78		51,10 48,23 0,67	

Réaction globale

temps	volume	% de C tétravalent se trouvent à l'état de			% en C =	perte
		CH^4	C^2H^6 C^3H^8	total		
0^h – 7,28	87,011	28,811	2,775	31,586	66,414	2,000

Vitesse de réaction

temps	vitesse
0^h— 0,02	$0,0 \times 10^3$
0,10 — 0,12	0,6 ,,
0,20 — 0,22	1,2 ,,
0,30 — 0,32	2,1 ,,
0,40 — 0,42	3,0 ,,
0,50 — 0,52	3,4 ,,
0,60 — 1,02	4,0 ,,
1,20 — 1,22	5,0 ,,
1,30 — 1,32	7,0 ,,
1,40 — 1,42	9,5 ,,
1,60 — 2,02	9,7 ,,

Série B. Expérience 6

Pression: 3 m/m huile de vaseline[1]) Mélange $\frac{\text{éthylène}}{\text{hydrogène}} = \frac{I}{I} = 50\ ^0/_0$

Composition du mélange

% en H	% en C^2H^4	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,90	99,78	49,48 C^2H^4	49,48	50,54 C^2H^4
			49,00	
			1,52	
		49,23 H^2		48,90 H^2
après 99,90	99,78	1,29 résidu	51,60	0,56 résidu
			48,78	
			0,62	

Réaction globale

temps	volume	% de C tetravalent se trouvant à l'état de			% en C =	perte
		CH^4	C^2H^6 C^3H^8	total		
0^h—6,58	52,136	53,103	1,277	53,895	47,005	—

Vitesse de réaction.[2])

temps	vitesse
0^h— 0,02	0,0 × 10^3
0,20 — 0,22	0,0 ,,
0,40 — 0,42	0,0 ,,
0,50 — 0,52	1,9 ,,
1,30 — 1,32	2,7 ,,
2,00 — 2,02	6,3 ,,
2,20 — 2,22	8,4 ,,
2,40 — 2,42	8,6 ,,
3,00 — 3,02	9,9 ,,

[1]) Le vide est obtenu avec un seul élément d'une trompe à vapeur de mercure. Le regime de condensation est peu poussé; la pression est assez instable et oscille entre 2 et 8 m/m.

[2]) La prise d'un échantillon de 2 cm^3 necessite de 16 à 20 minutes, de sorte que l'établissement des courbes de vitesse n'a plus de signification. Leur examen permet seulement de dire, que la réaction est très lente à se mettre en route et que le régime stable est seulement atteint au bout d'un temps assez long.

Série B. Expérience 7

Pression: inconnue (1) **Mélange** $\frac{\text{éthylène}}{\text{hydrogène}} = \frac{I}{I} = 50\ \%$

Composition du mélange

% en H	% en C^2H^4	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,92	99,94	49,73 C^2H^4	49,71 49,63 0,66	50,49 C^2H^4
		49,63 H^2		48,61 H^2
après 99,92	99,94	0,64 residu	51,28 47,99 0,73	0,90 résidu

Réaction globale

temps	volume	% de C tétravalent se trouvent à l'état de				% en C =	perte
		CH^4	C^2H^6	C^3H^8	total		
0^h - 8,27	48,28	62,118	1,121		63,239	27,103	

Vitesse de réaction

temps	vitesse
0^h— 0,02	$0{,}0 \times 10^3$
1,00 — 1,12	0,0 ,,
2,40 — 2,22	0,8 ,,
4,00 — 4,32	8,3 ,,
5,00 — 5,42	28,2 ,,
6,00 — 6,52	27,9 ,,
7,00 — 7,02	27,6 ,,
8,00 — 8,22	27,0 ,,

1) La détermination exacte de la pression aurait necessité le montage de la jauge de Mac-Léode ce qui aurait entrainé de nouvelles complications dans l'appareillage. Le vide était obténu avec deux éléments de trompe à vapeur de mercure, mais entretenu avec seul élément. La pression a dû être de l'ordre de $^1/_{100}$ de m/m de Hg au début, mais remonter au cours des expériences.

Série B. Expérience 8

Pression: vide cathodique[1]) Mélange $\frac{\text{éthylène}}{\text{hydrogène}} = \frac{I}{I} = 50\ \%$

Composition du mélange

% en H	% en C^2H^4	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,90	99,78	49,50 C^2H^4	49,18 49,27 1,27	50,36 C^2H^4
		49,30 H^2		49,02 H^2
après 99,90	99,78	1,20 résidu	51,26 48,75 1,00	0,62 résidu

Réaction globale

temps	volume	% de C tetravalent se trouvant à l'état de		% de C =	perte
		CH^4 C^2H^6 C^3H^8	total		
0^h—12,30	8,007	72,00[2])	72,00	27,00	1,00

Vitesse de réaction.

temps	vitesse
0^h— 0,02	$0,0 \times 10^3$
2,00 — 2,02	0,0 ,,
3,00 — 3,02	0,0 ,,
5,00 — 8,00	8,0 ,,
9,00 —26,00	26,0 ,,
10,00 —37,00	37,0 ,,
11,00 —42,00	42,0 ,,
12,00 —42,00	42,0 ,,

1) Le vide est obtenu et entretenu avec deux éléments de trompes à vapeur de mercure. L'extraction des produits de la réaction se fait par une chute à mercure branchée en dérivation entre les deux éléments. Ce procédé ne donne pas la totalité des gaz qui ont passé dans l'éléctrode, mais comme on connait le débit de l'appareil on peut conclure de là à la composition centésimale par unité de temps c'est-à-dire à la vitesse de réaction.

2) Il a été impossible de doser séparément le carbone contenu à l'état de méthane, d'éthane etc.

Série B. Expérience 9

Pression: vide cathodique Mélange $\frac{\text{éthylène}}{\text{hydrogène}} = \frac{I}{I} = 50\ \%$

Composition du mélange

% en H	% en $C^2 H^4$	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,90	99,78	49,50 $C^2 H^4$ 49,30 H^2 1,20 résidu	49,48 49,27 1,25	50,36 $C^2 H^4$ 48,67 H^2 0,97 résidu
après 99,90	99,78		51,25 48,06 0,70	

Réaction globale

temps	volume	% de C tetravalent se trouvant à l'état de				% de C =	perte
		CH^4	$C^2 H^6$	$C^3 H^8$	total		
0^h—12,48	7,690	70,00			70,00	28,50	1,50

Vitesse de réaction.

temps	vitesse
0^h— 0,02	$0{,}0 \times 10^3$
1,00 — 1,02	0,0 ,,
3,00 — 3,02	0,0 ,,
5,00 — 5,02	1,0 ,,
6,00 — 6,02	8,0 ,,
7,00 — 7,02	28,0 ,,
10,00 —10,02	35,0 ,,
12,00 —12,02	38,0 ,,

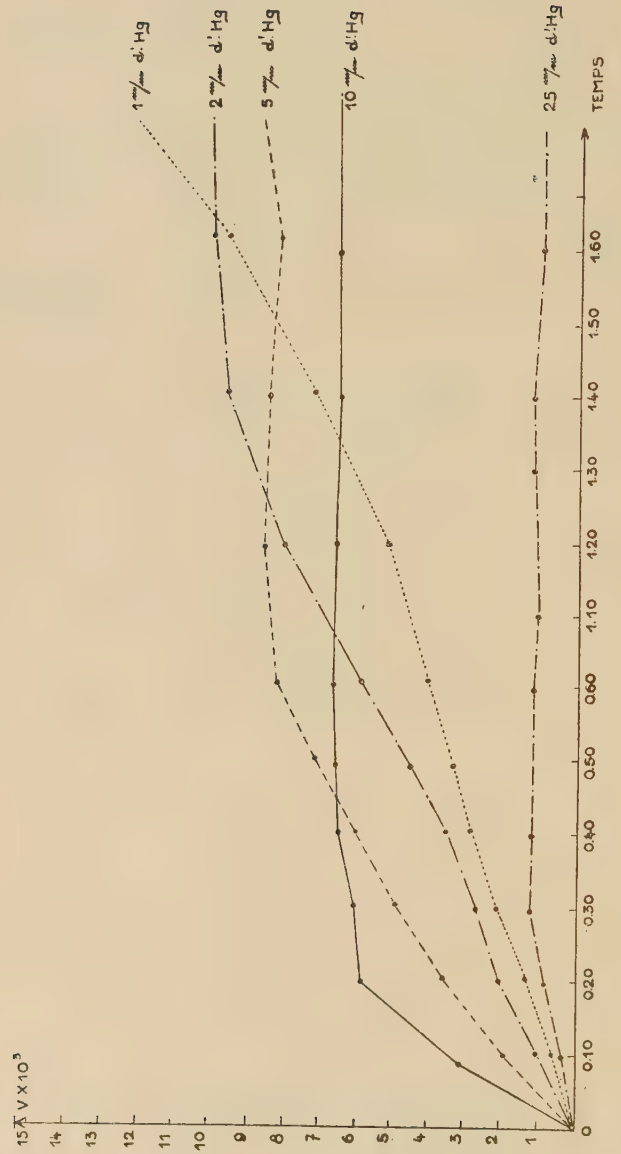


Fig. 11

Courbes des variations de la vitesse de réaction en fonction de la pression.

Remarques.

Malgré une certaine incertitude dans les chiffres qui traduisent les résultats expérimentaux et qui résulte de difficultés d'ordre technique, les variations continues de ces chiffres permettent pourtant un certain nombre de remarques :

1) Le rendement en carbure saturé augmente régulièrement avec la diminution de la pression. Ce fait peut s'expliquer en admettant que l'agent hydrogénant est l'hydrogène activé, ou indirectement un composé (hydrure) activé par ce dernier.

2) La réaction à peu près instantanée à la pression de 25 m/m est très lente à se déclancher à très basse pression. Ainsi à 25 m/m la vitesse de 1 est atteinte dès la première minute, tandis qu'à la pression de 1/100 de m/m il faut au moins 4 heures pour atteindre le même résultat. Or si nous considérons les quantités

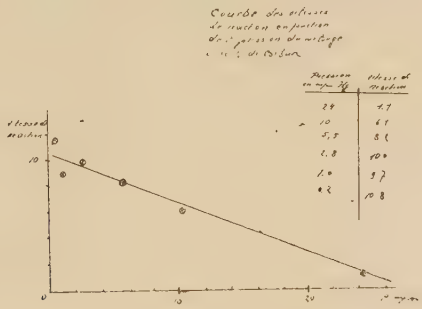


Fig. 12

Courbe des vitesses de réaction limite en fonction de la pression du mélange à 50% de carbure.

de gaz, nous trouvons avec un débit de 800 ccm/h dans le premier cas, un volume de 14 ccm et avec un débit de 3 ccm/h dans le deuxième cas un volume de 12 ccm. L'effluveur pour se mettre en train et pour atteindre un régime stable, semble nécessiter une certaine quantité de gaz et l'ensemble de la réaction semble donc être régie par la loi d'action de masse.

3) La quantité de carbone tétravalant qui se trouve à l'état de méthane augmente avec la diminution de la pression. Ainsi à la pression de 1/100 de Hg il ne reste plus que 1,10% de carbone sous forme d'homologues supérieures. A cette très basse pression les faibles quantités de gaz ne permettaient plus un dosage régulier des constituants, mais d'après l'oxygène consommé par les combustions, le gaz devait être du méthane à peu près pur.

O consom. pour la combustion	O calculé pour méthane
18 ccm 224	18 ccm 037
17 ,, 221	17 ,, 100
9 ,, 008	8 ,, 643
23 ,, 358	23 ,, 309

Cette série de faits semble confirmer un point de vue que nous avons déjà indiqué ultérieurement à savoir que l'hydrogénation de l'éthylène ne conduit pas à l'éthane mais au méthane et que ce dernier gaz à basse pression semble être la forme stable à l'effluve électrique.

L'hydrogénation de l'acétylène.

Si l'action de l'hydrogène sur l'éthylène nous a donné des résultats remarquablement constants et concordants, il n'en est plus de même avec l'acétylène. Ce dernier gaz probablement à la suite de la présence de deux doubles liaisons est beaucoup moins stable à l'effluve et donne très facilement naissance à des produits de polymérisation même liquides.

L'hydrogénation s'effectue alors sur l'acétylène et sur ses produits de polymérisation et il résulte à l'analyse un ensemble de corps très complexes, de sorte que la constitution exacte du mélange est impossible à déterminer surtout avec les faibles échantillons dont nous pouvions disposer. Nous nous sommes alors contentés de séparer les carbures saturés des carbures éthyléniques et des carbures acétyléniques sans pouvoir déterminer la répartition du carbone dans chacun de ces groupes. Une série d'expériences a été conduite de façon à éviter la polymérisation en opérant à basse température. Mais ce procédé a l'inconvénient de condenser la vapeur d'eau de l'atmosphère en couche conductrice sur l'électrode et son entourage et d'amener ainsi la perte de toute l'énergie électrique par court-circuit à la terre. Ce procédé, pour donner un meilleur résultat aurait nécessité de grandes modifications de l'appareillage et nous l'avons abandonné pour cette raison.

Série C. Expérience 1

Pression : 25 m/m de Hg. Mélange $\frac{\text{acéthylène}}{\text{hydrogène}} = \frac{1}{8} = 11{,}11\%$

Composition du mélange

% en H	% en $C^2 H^2$	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,96	99,88	11,00 $C^2 H^2$ 87,86 H^2	11,02 88,80 0,18	15,14 $C^2 H^2$ 84,58 H^2
après 99,96	99,88	1,14 residu	19,25 80,36 0,39	0,28 résidu

Réaction globale

temps	volume	% de C. sat.	% de C =	% de C = C
$0^h - 0{,}49$	55,28	0,293	1,225	92,100
0,55—1,38	63,73	0,303	1.017	90,277
1,42—2,48	70,19	0,321	1,322	91,383

Composition de la fraction saturée

échantillon	% en CH^4	% en $C^2 H^6$	% en $C^3 H^8$	% en homol. sup.
I	88	10	2	0
II	79	11	5	3
III	82	9	3	1

Composition de la fraction éthylèniques

échantillon	% en $C^2 H^4$	homologues sup.
I	43	48
II	36	62
III	48	37

Série C. Expérience 2

Pression: 25 m/m de Hg. Mélange $\frac{\text{acéthylène}}{\text{hydrogène}} = \frac{1}{3} = 25\ \%$

Composition du mélange

% en H	% en $C^2 H^2$	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,90	99,93	16,32 $C^2 H^2$ 83,45 H^2 0,23 résidu	16,28 83,32 0,30	18,15 $C^2 H^2$ 81,32 H^2 1,03 résidu
après 99,90	99,93		20,03 79,22 0,75	

Réaction globale

temps	volume	% de C. sat.	% de C =	% de C = C
0,00 - 0,53	69,33	1,225	1,078	83,280
0,59 - 1,48	73,28	1,387	0,925	89,722
1,50—2,55	72,19	1,006	2,338	90,700

Composition de la fraction saturée

échantillon	% en CH^4	% en $C^2 H^6$	% en $C^3 H^8$	% homolog. sup.
I	78	13	1	4
II	82	11	1	3
III	73	8	9	5

Composition de la fraction éthylènique

échantillon	% en $C^2 H^4$	homologues sup.
I	42	40
II	non dosé	
III	38	55

Série C. Expérience 3

Pression: 25 m/m de Hg. Mélange $\frac{\text{acéthylène}}{\text{hydrogène}} = \frac{1}{1} = 50\ \%$

Composition du mélange

% en H	% en C^2H^2	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,97	99,93	25,03 C^2H^2 74,22 H^2 0,75 résidu	25,01 74,19 0,80	25,75 C^2H^2 73,09 H^2 1,16 résidu
après 99,97	99,93		26,50 71,99 1,51	

Réaction globale

temps	volume	% de C. sat.	% de C =	% de C = C
0,00—0,53	78,28	1,298	0,928	91,270
0,58 - 1,60	72,10	0,985	1,087	88,955
2,02—2,58	68,77	0,917	1,433	93,222

Composition de la fraction saturée

échantillon	% en CH^4	% en C^2H^6	% en C^3H^8	% homolog. sup.
I	68	7	1	22
II	63	9	0	20
III	74	6	0	14

Composition de la fraction éthylènique

échantillon	% en C^2H^4	homologues sup.
I	38	60
II	28	59
III	non dosé	

Série C. Expérience 4

Pression: 25 m/m de Hg. Mélange $\frac{\text{acéthylène}}{\text{hydrogène}} = \frac{2}{1} = 66{,}66\%$

Composition du mélange

% en H	% en C^2H^2	composition théorique	donnée par l'analyse	moyenne
avant 99,90	99,78	32,99 C^2H^2 65,98 H^2 1,03 residu	33,00 65,20 1,80	33,41 C^2H^2 65,11 H^2 1,48 résidu
après 99,90	99,78		33,82 65,03 1,15	

Réaction globale

temps	volume	% de C. sat.	% de C =	% de C = C
0,00 – 0,60	68,75	0,428	1,277	91,888
0,60—1,48	72,00	0,397	1.018	79,013
1,50—2,55	70,81	0,499	1,789	93,293

Composition de la fraction saturée

échantillon	% en CH^4	% en C^2H^6	% en C^3H^8	% en homol. sup.
I	28	10	13	43
II III	non dosé			

Composition de la fraction éthylèniques

échantillon	% en C^2H^4	homologues sup.
I	28	71
II	16	80
III	23	69

Remarques.

L'hydrogénation de l'acétylène est rendue extrêmement difficile à cause des importantes polymérisations qui se forment. Nous n'avons pas essayé de déterminer la nature des produits, ni le mécanisme qui leur donne naissance, le but de notre travail étant essentiellement d'étudier l'hydrogénation des carbures. Les polymères liquides ont souvent donné naissance à des dépôts importants dans l'appareil, des souillures du mercure des trompes et des chutes et ont amené une large part d'erreurs dans la traduction numérique des expériences. Quelques conclusions semblent pourtant se dégager des tableaux précédents:

1) Le maximum d'hydrogénation n'est pas obtenu avec le mélange le plus riche en hydrogène, mais avec un mélange contenant 1 p. d'acétylène pour 5 p. d'hydrogène. Une explication de ce phénomène n'est pas possible, surtout si l'on considère que les réactions qui se produisent, doivent être extrêmement complexes et hétérogènes, Nous avons pu trouver des carbures acétyléniques jusqu'en C^{12} et des carbures saturés jusqu'en C^{8}. D'autre part il est impossible d'affirmer que le carbure éthylénique est nécessairement la forme intermédiaire entre le carbure acétylénique et le carbure saturé. Cette réaction se fait certainement, mais nous croyons également à une rupture simultanée de la double liaison et passage directe à l'état de carbure saturé, puisque nous avons rencontré du méthane.

2) La composition des fractions saturées et éthyléniques que nous avons donné est toute relative, mais nous la publions quand-même parce qu'il semble s'en dégager le fait que les homologues saturés ou même éthyléniques augmentent quand le pourcentage en hydrogène du mélange diminue. Ceci semble logique si l'on considère comme agent de l'hydrogénation l'H actif et si l'on admet qu'une très faible portion de l'hydrogène seulement est activée. Mais dans ces conditions il faut également concevoir un état particulier des radicaux $—CH^{3}$, $CH^{2}=$, $-CH=$, restants ou sous l'influence de la décharge électrique, ou par choc de seconde espèce ce qui leur permet de se polymériser avant ou après hydrogénation partielle ou totale.

Influence du débit.

Nous avons pensé qu'en augmentant le débit de l'appareil il était possible de supprimer totalement ou partiellement la polymérisation de l'acétylène. Cette façon de voir suppose pourtant que l'hydrogénation est une réaction primaire par rapport à la polymérisation, sinon le phénomène inverse devra se produire.

L'appareil précédemment décrit (p. 14) ne permet pas de faire varier dans de larges limites le débit à moins de modifier chaque fois la soupape capillaire. Nous avons alors préféré la remplacer totalement par un détenteur à pointeau (vis micrométrique) mais qui donnait des régimes très instables, puis par un détenteur à bille d'ébonite, ce dernier étant directement soudé sur le verre par le procédé que nous avons déja indiqué (p. 16). L'appareil est stable jusqu'à la pression de 50—60 m/m. Mais ce vide nécessite déjà l'emploi de deux éléments de trompes à vapeur de mercure, de sorte que la totalité des gaz n'a pas pu être prélevée, mais seulement la fraction passant dans la déviation latérale. Nous donnons pourtant quelques chiffres obtenus avec le mélange acétylène/hydrogène = $^1/_5$.

débit l/h	% de C saturé	% de C polymérisé
10,2	0,7	2,0
8,5	0,8	2,0
5,1	0,8	7,0
1,0	0,8	18,0
0,830	0,9	23,0
0,503	0,9	42,0
0.064	0,8	43,0

La polymérisation semble donc réellement résulter d'un séjour trop prolongé des carbures dans le champ de la décharge électrique. Elle diminue rapidement si le débit de l'appareil augmente, tandis que l'hydrogénation ne semble pas être influencée.

Le faible rendement obtenu dans l'hydrogénation de l'acétylène est uniquement dû à la pression élevée à laquelle nous avons dû travailler pour avoir un régime stable. Nous sommes convaincus que si un artifice expérimental permettait d'obtenir à très basse pression un débit suffisamment rapide, l'hydrogénation de l'acétylène dans l'effluve conduirait au méthane avec un rendement voisin de l'unité.

Influence de la pression.

Nous donnons ci-joint à titre d'indication encore quelques chiffres faisant ressortir l'influence de la pression sur l'hydrogénation de l'acétylène. Toute la série a été effectuée avec le mélange acétylène/hydrogène = $^1/_2$.

Série E Expérience I

Pression : 25 m/m de Hg	% de C sat.	% de C—C	% de C=C
	0,428	1,277	91,888
	0,397	1,018	79,013
	0,499	1,789	93,293
Pression : 10 m/m de Hg . .	2,871	1,206	90,818
	2,184	1,014	79,299
	2,673	1,127	79,011
Pression : 2 m/m de Hg . . .	15,443	0,273	72,839
	16,283	0,479	70,600
	14,899	0,903	76,295
Pression : 3 m/m huile de vaseline	28,6	0,4	68,3
	26,3	0,2	67,2
	26,8	0,3	67,8
Pression : vide cathodique . .	42,4	0,1	51,6
	45,1	0,1	49,2
	41,0	0,1	49,6

La diminution de la pression favorise donc l'hydrogénation de l'acétylène en permettant des rendements de l'ordre de 50 %, calculés à partir de l'acétylène disparu. Les produits intermédiaires de polymérisation disparaissent en totalité à très basse pression.

État actuel du problème.

L'étude de l'action de l'effluve électrique sur les carbures seuls ou en présence d'hydrogène a donné naissance à des résultats contradictoires. Les effets observés, groupés par réactions sont les suivants:

1) Polymérisation et condensation
2) Dissociation
3) Hydrogénation

Polymérisation.

Ce fait est constant et il a été observé depuis Berthelot (2) par beaucoup d'autres auteurs.

Demjanow et Pryanischnikow obtiennent des carbures liquides à partir de l'éthylène (17).

Yovitschitsch condense l'éthylène, l'acétylène et le benzol, et obtient des corps liquides et solides. (63)

Lind et Glochler trouvent dans les produits de l'action de l'effluve sur l'éthane, du propane, du buthane et du pentane. (39)

Fischer et Peters soumettent du gaz d'éclairage à la décharge et obtiennent une faible condensation. (19)

Mignonac et Vanier de St. Aunay transforment l'acétylène en un trimère de ce dernier. (41)

Dissociation.

La dissociation des carbures avec mise en liberté d'hydrogène a été observée par

Fischer et Peters (simultanément avec des réactions de condensation) sur du methane qui donnerait naissance à de l'acétylène et à de l'hydrogène. Les auteurs opèrent par décharge directe et non à travers une paroi en verre. (19)

Lind et Glochler signalent la rupture de l'éthane pour donner naissance à du méthane et à de l'hydrogène (simultanément avec des réactions de polymérisation). (39)

Jakosky réussit le craking du pétrole sans apport de chaleur. (27)

L'hydrogénation

des carbures a été tentée par
de Hemptinne sur des graisses et huiles non saturées (huile de foie de morue). (24)

Wartenberg et Schultze font réagir de l'hydrogène atomique sur les carbures et constatent que l'éthylène s'hydrogène plus facilement pue l'acétylène. (50)

Taylor et Hill observent une hydrogénation ou une déshydrogénation suivant les concentrations relatives des carbures et de l'hydrogène. (52)

Bonhoeffer et Harteck ne réussissent jamais la condensation des carbures en présence d'hydrogène actif. (11)

Enfin dans le présent travail nous avons observé toutes les trois réactions indiquées avec prédominence de l'une ou de l'autre suivant les conditions expérimentales.

Il reste donc à trouver une explication rationelle suffisante pour l'existence simultanée de ces phénomènes.

La polymérisation des carbures à une ou deux doubles liaisons se conçoit facilement en admettant que la décharge électrique active certaines molécules (41) qui réagissent alors facilement sur d'autres molécules inertes qui sont présentes en même temps. Le carbure ainsi formé peut réagir à son tour sur une nouvelle molécule active ou peut être activée elle-même. Cette réaction nécessite uniquement l'intervention de quantités d'énergie relativement faibles pour l'activation du carbure. Il est même fort probable que cette énergie partiellement ou totalement est utilisée pour la rupture de la double liaison du carbure sur lequel se fixe la molécule activée. La polymérisation des carbures saturés n'est possible qu'après deshydrogénation. (Voir plus loin).

Si nous considérons d'une part les chaleurs de combustions de l'éthane, de l'éthylène, de l'acétylène, du carbone (6) et de l'hydrogène (48) et d'autre part la chaleur de formation de ces corps à partie du méthane nous obtenons le tableau suivant:

	chaleur de combustion	chaleur de formation à partir du méthane
Ethane	—13680 cal.	—13680 cal.
Ethylène	—55560 cal.	—41880 cal.
Acétylène	—90540 cal.	—34980 cal.
C + H	—41620 cal.	+48920 cal.

d'où il résulte qu'une dissociation du méthane en carbure et en hydrogène nécessite beaucoup moins d'énergie qu'une deshydrogénation partielle en éthylène ou en acéthylène. Nous croyons tenir là une explication de l'importante décomposition des carbures avec mise en liberté de carbone que nous avons constamment observé tandis que Fischer en travaillant également à basse pression obtient une transformation presque quantitative en acé-

tylène. Mais la décharge que cet auteur emploie se produit directement dans les carbures raréfiés et permet ainsi l'apport de quantités d'énergie beaucoup plus considérables.

La dissociation du méthane en carbures non saturés ou en carbone et en hydrogène est une réaction très complexe qui conduit en premier lieu à des radicaux libres et des atomes d'hydrogène; le sort ultérieur de ces éléments dépend essentiellement des conditions expérimentales, et il est certain que l'énergie de dissociation des atomes d'hydrogène peut être utilisée au cours des transformations suivantes.

L'hydrogénation est probablement une réaction de la molécule d'hydrogène actif. Peut-être le carbure lui-même subit une activation et des expériences seraient à faire dans cette voie en faisant arriver l'hydrogène à la sortie d'une électrode dans laquelle a séjourné le carbure seul. Mais il intervient certainement aussi dans cette hydrogénation, les atomes mis en liberté dans la dissociation électrique des carbures et dont la chaleur de formation très élevée est de l'ordre de 100.000 calories. (10).

Essais de synthèse.

Nous avons déjà fait remarquer qu'un abondant dépôt se formait à certains moments dans l'électrode et dans les appareils de condensation. L'aspect de ce dépôt n'était pas constant et la quantité de charbon diminuait parfois notablement, surtout si l'effluveur était alimenté avec des mélanges riches en hydrogène. Ce fait ne peut s'expliquer qu'en admettant une véritable synthèse de carbures entre l'hydrogène et le carbone. C'est cette synthèse que nous avons voulu tenter directement.

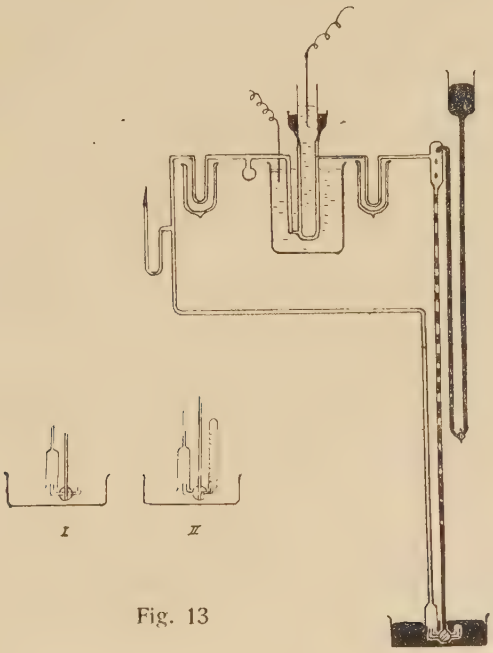


Fig. 13

Des observations précédentes (p. 12) nous avaient montré que la production d'hydrogène actif se fait surtout à très basse pression. Pour cette raison nous avons choisi un montage tout particulier, permettant de travailler dans un vide très poussé.

L'effluveur proprement dit (Fig. 13) est la copie exacte du modèle classique de Berthelot, comprenant une enveloppe exté-

rieure. Le tube interieur est rodé sur son siège qui est évasé en entonnoir et l'espace entre les deux armatures est de 2 m/m. Ce dispositif permet la réalisation d'un joint parfait en remplissant cet entonnoir de mercure recouvert d'une couche de paraffine liquide. A la suite de l'effluveur est placée une chute de mercure dont le rôle est double suivant la position du robinet à trois voies qui termine la chute :

1) En position (1) les gaz passent dans la cloche qui surmonte une branche du robinet et retournent dans l'effluveur. On crée ainsi une circulation continue de gaz à vitesse variable.

2) En position (2) la chute sert uniquement à extraire les gaz de l'appareil en vue de leur analyse.

La hauteur totale de la chute est de 1 m 36, l'expérience nous ayant montré qu'il fallait encore à très basse pression une différence de niveau de 50 à 60 cm de Hg pour réaliser une circulation continue et constante.

L'effluveur peut être entouré d'un becher contenant de l'acide sulfurique étendu, servant d'électrode extérieure ou d'huile de vaseline permettant de chauffer l'effluveur à la température de 150°. L'électrode de sortie du courant est constituée par le tube central également rempli d'acide sulfurique étendu. L'espace circulaire compris entre les électrodes est rempli de charbon et l'hydrogène circule d'une façon continue grâce à la chute. Au bout d'un temps variable les gaz sont extraits et soumis à l'analyse. Pour les expériences de très longue durée nous avons été obligé d'intercaler un tube de condensation. L'appareil, quoique entièrement en pyrex ne supportait guère de tensions supérieures à 9000 volts, de sorte que nous avons adopté celle de 8000 volts pour toutes nos expériences.

Hydrogène.

Nous avons apporté tous les soins à la préparation de l'hydrogène (pour le procédé employé voir p. 18) et le gaz utilisé titrait 99,96% en H.

Carbone.

Deux variétés de charbon ont été employées :

1) Du charbon de noix de coco obtenu par calcination dans un four électrique à résistance et dont la composition a été la suivante :

Humidité :	2,8%
Cendres :	3,0%
Teneur en N :	0,36%

2) du charbon médicinal MERCK de composition suivante:

Humidité: 20,10%
Cendres: 1,3%
Teneur en N: 0,12%

Analyse des gaz.

Pour l'analyse des gaz nous avons dû nous contenter de doser uniquement le carbone contenu dans les échantillons qui étaient très minimes à la pression ordinaire (de l'ordre de 0,08 à 0,20 ccm) en suivant les indications générales de la micro-analyse des gaz. (14)

En particulier pour les combustions il a été fait usage d'un eudiomètre de conception particulière [1]). L'enveloppe est constitué par un tube de Berthelot épais et gradué en 1/100 de ccm de capacité totale de 0,8 ccm. Les électrodes en tungstène épais sont réunies par un fil de Wolfram de 0,08 m/m. Il suffit d'une simple pîle de lampe de poche pour porter le fil de Wolfram au rouge, opération qu'il faut répéter une vingtaine de fois pour réaliser la combustion du gaz très dilué dans l'oxygéne.

Marche des expériences.

Le charbon soigneusement desséché est introduit dans l'effluveur qui est chauffé pendant 8 h. à la température de 150° tout en faisant circuler un lent courant d'hydrogène frais arrivant par la cloche. On arrête alors l'arrivée d'hydrogène et on fait le vide sur la dérivation latérale avec la trompe à vapeur de mercure. Ce vide est entretenu pendant 12 h. tout en chauffant le charbon. La même série d'opérations et répétée à trois reprises et on admet que le charbon malgré son grand pouvoir absorbant est purgé de tout gaz étranger, parce que l'hydrogène extrait après le quatrième balayage titre 99,93 en H pur.

Après un vide préliminaire de 10—12 m/m on soude la dérivation latérale à la lampe et on réalise le vide voulu en extrayant une certaine quantité de gaz par la chute. Un tube barométrique placé à coté de la branche verticale ascendante indique le vide qui règne dans l'appareil. L'électrode est alors mise sous tension tout en faisant circuler les gaz. Le regime est stabilisé d'après le nombre de gouttes de mercure qui tombent, mais le débit absolu n'a pas pu être déterminé. Il a dû être de l'ordre de 0,025 à 0,040 l/h.

[1]) L'appareil a été construit par les établissements Néolux à Molsheim. Le fil de Wolfram est brûlé très rapidement si la tension appliquée n'est pas judicieusement choisie.

Résultats.

Pression 5 m/m

Charbon coco seul		Charbon Merck seul	
temps	% de C[1])	temps	% de C
0 h	0	0 h	0
1 »	0	1 »	0
2 »	0	2 »	0
3 »	0	3 »	0
4 »	0	4 »	0
5 »	0	5 »	0
10 »	traces	10 »	traces
12 »	traces	12 »	traces
18 »	traces	18 »	traces
24 »	traces	24 »	traces

La synthèse des carbures dans l'effluve semble donc possible, mais le très faible rendement nous a fait penser avec d'autres auteurs (46) qu'il s'agissait avant tout d'un phénomène de résonnance de nature photochimique. Le seul agent qui peut être invoqué dans ces conditions est le mercure, surtout parce que nous opérons à très basse pression où la tension de vapeur de ce corps est appréciable. Nous avons voulu vérifier directement cette hypothèse. Pour cela, sur le tube d'arrivée des gaz on place à 5 cm en avant de l'effluveur une petite ampoule contenant 10 gr. de mercure environ. Cette partie de l'appareil est chauffée avec un bec pendant que les gaz circulent et que l'effluveur chargé de charbon est refroidi. On arrive ainsi à créer un dépôt de mercure très finement divisé sur le charbon. L'effluveur ainsi préparé est soumis à la décharge comme précédemment.

[1]) Calculé en méthane.

Pression : 5 m/m de Hg.

Charbon coco + mercure		Charbon Merck + mercure	
temps	% de C	temps	% de C
0 h	0	0 h	0
1 »	0	1 »	0
2 »	0	2 »	0
3 »	0	3 »	0
4 »	0	4 »	0
5 »	0	5 »	0
6 »	0	6 »	0
7 »	0,03	7 »	0,08
8 »	0,80	8 »	0,72
9 »	0,84	9 »	0,98
10 »	0,93	10 »	1,02
18 »	0,92	18 »	1,00
24 »	0,92	24 »	1,04

Le mercure favorise donc la synthèse des carbures dans l'effluve. Nous avons voulu faire la contre-épreuve c'est-à-dire éliminer aussi soigneusement que possible la présence du mercure ou de ses vapeurs dans le champ de la décharge électrique. Pour cela nous avons soudé avant et après l'effluveur deux trappes à mercure constituées par des tubes en U plongeant dans de l'air liquide.

Pression : 5 m/m de Hg.

temps	charbon coco	charbon Merck
0 h	0	0
5 »	0	0
12 »	0	0
18 »	0	0
14 »	0	0

En absence totale de mercure aucune synthèse n'est donc possible.

Influence de la pression.

Pression : 2 m/m de Hg

Temps	charbon coco + Hg	charbon Merck + Hg
0 h	0	0
5 »	0	0,02
6 »	0,07	0,10
7 »	0,14	0,16
8 »	0,20	0,24
10 »	0,26	0,28
12 »	0,29	0,34
16 »	0,32	0,34
18 »	0,33	0,32
24 »	0,31	0,30
Pression : vide cathodique		
0 »	0	traces
6 »		
12 »	2,28	3,02
18 »		
24 »	6,27	6,93
36 »		
48 »		

A très basse pression, la synthèse des carbures d'hydrogène devient donc possible en présence de mercure avec un rendement de l'ordre de 7%.

Cette fixation directe a été déjà réalisée par Berthelot [1]) à haute température, par Bone et Jerdan [2]) à 1200°, enfin par Sabadiers et Senderens [3]) en présence d'un catalyseur à 250°.

Ces deux derniers auteurs ont réalisé la fixation sous forme de méthane, de sorte que ce corps semble bien être la forme stable des carbures à la chaleur et à l'effluve.

1) Berthelot : Ann. Chimie Phys. 13, 143 1868
2) Bone et Jerdan ; Chemic, Soc. 71, 42 1867
3) Saxatier et Senderens : Bull. Soc. Chemie 1, 107 1907.

Le rôle exacte du mercure reste à déterminer. Il faut retenir d'une part le fait que la mise en train de la réaction n'est pas instantanée, mais qu'elle se fait seulement à partir de la 5ième ou 6ième heure et ceci indépendamment de la pression. D'autre part la réaction devient stable à partir d'un moment donné et pratiquement le phénomène se traduit par une courbe ascendante suivie d'un palier à peu près horizontal.

L'électrode tend donc à prendre peu à peu un état d'équilibre. Il est impossible d'admettre que ce phénomène soit dû à un changement physique et nous sommes donc réduit à l'hypothèse d'un composé intermédiaire entre les trois éléments C, Hg et H. On peut concevoir l'existance d'un carbure ou d'un hydrure de mercure. Pour trancher la question nous avons étudié ce que devient la réaction si au lieu d'alimenter l'effluveur avec de l'hydrogène pur on y fait passer un mélange d'oxygène et d'hydrogène. La présence d'oxygène dans le mélange aura pour effet la destruction rapide de l'hydrure ou la formation trés tardive de carbures.

Pression : 5 m/m de Hg

temps	H^2 seul	H^2 95% + 5% 0^2
0 h	0	0
5 »	0	0
12 »	0,93	0
18 »	0,96	0
24 »	0,94	0
30 »	0,93	0,7

Ce fait semble parler en faveur d'un hydrure de mercure.

L'existence d'un pareil corps a déjà été signalé par d'autres auteurs dans des conditions comparables aux nôtres (60) qui lui attribuant la formule HgH^3.

Conclusions.

Dans le présent travail nous avons

1) établi un dispositif permettant l'hydrogénation continue des carbures à très basse pression par l'effluve électrique ;

2) montré que le rendement augmente avec la diminution de la pression pour atteindre un maximum de 72% dans le vide cathodiqne. D'un certain nombre de faits il semble se dégager que le méthane est la forme stable des carbures soumis à basse pression à la décharge silencieuse peu intense. Mais le méthane lui-même est dissocié en carbone et en hydrogène si l'énergie apportée devient très considérable ;

3) réalisé la synthèse des carbures d'hydrogène à partir du carbone et de l'hydrogène. Cette synthèse n'est possible qu'en présence de mercure et se fait probablement par l'intermédiaire d'un hydrure de mercure.

Index bibliographique.

No	Page	
1	62	Baxter, Glockler et Dalton J. Am. Ch. Soc. 49 1929 p. 58.
2	24	Berthelot Traité de l'analyse des gaz Paris 1906 p. 142.
3	25	Berthelot loc. cit. p. 238.
4	23	Berthelot loc. cit. p. 366.
5	26	Berthelot loc. cit. p. 441.
6	63	Berthelot et Matignon Ann. Chim. Phys. 30 1893 p. 547.
7	63	Berthelot Ann. 123 1862 p. 211.
8	9	Bloch L. Ionisation et resonnance des gaz et vapeurs Paris 1926.
9	19	Bolard Ann. (2) 32 p. 375.
10	64	Bonhoffer K. F. Erg. d. exakt. Naturw. 6 1927 p. 202.
11	63	Bonhoffer et Harteck Physik. Chemie 139 1928 p. 64.
12	9	Brinner Journ. Chimie-physique 12 1914 p. 109.
13	18	Bunte et Erlenmeyer A. 168 p. 64.
		„ „ A. 192 p. 244.
14	67	Christianson J. Am. Chem. Soc. 47 1925 p. 109.
15	11	Copaux H., Perpérot H., et Hocart Bull. Soc. Ch. France 37 1925 p. 141.
16	62	Dalton, Glockler et Baxter J. Am. Ch. Soc. 49 1929 p. 58.
17	62	Demjanow N. et Pryanischnikow N. Journ. Russ. Physik. Chem. Gesellschaft 73 1926 p. 462.
18	18	Erlenmeyer et Bunte A. 168 p. 64.
		„ „ A. 192 p. 244.
19	62	Fischer et Peters K. Physik. Chemie 141 p. 180.
20	62	Frankenburger W. et Zell R. Physik. Chemie 2 1929 p. 395—398.
21	62	Glockler, Baxter et Dalton J. Am. Ch. Soc. 49 1929 p. 58.
22	62	Glockler et Lind S. C. Trans. am éléctrochemic. soc. 52 p. 64.
23	63	Harteck et Bonhoffer Physik. Chemie 139 1928 p. 64.
24	62	Hemptinne A. de Bull. Acad, Roy. Belgique classe des sciences 1919 p. 161—177.
25	63	Hill D. G. et Taylor H. S. Physik. Chemie 2 1929 p. 449—450.
26	11	Hocart, Perpérot et Copaux Bull. Soc. Ch. France 37 1925 p. 141.
27	62	Jakosky J. J. Journal Franklin Institut 203 p. 467.
28	21	Jungfleich E. Manipulations de chimie Paris 1886 p. 269 et 767.
29	11	Klever, Panith et Peters Z. Electro. 33 1922 p. 101.
30	12	Landauer et Wendt J. Am. Ch. Soc. 42 p. 930.
		„ „ „ „ 44 p. 510.
31	63	Landolt-Börnstein Erg. Bnd. p. 867.
32	11	Langmuir J. Am. Ch. Soc. 34 1912 p. 860.
33	12	Langmuir et Wood J. Am. Ch. Soc. 34 p. 860.
34	20	Lebeau C. R. 140 1905 p. 1042.

No	Page	
35	25	Lebeau et Damiens Contribution à l'étude des carbures des terres rares du groupe cérique Paris 1913 p. 30.
36	23	Lebeau et Damiens loc. cit. p. 33.
37	23	Lebeau et Damiens C. R. 154 1913 p. 554.
38	23	Lebeau et Damiens C. R. 164 1913 p. 554.
39	62	Lind S. C. et Glockler G. Trans. am. électroch. Soc. 52 p. 39.
40	63	Matignon et Bertheloit Ann. Chim. Phys. 30 1893 p. 547,
41	62	Mignonac G. et Vanier de St. Aunay C. R. 1929 p. 959.
42	11	Panith, Klever et Peters Z. Electro. 33 1922 p. 102.
43	11	Perpérot, Copaux et Hocart Bull. Soc. Ch. France 37 1925 p. 141.
44	62	Peters K. et Fischer F. Physik. Chemie 141 p. 180.
45	11	Peters, Klever et Panith Z. Electrot. 33 1922 p. 102.
46	68	Poma G. Chemische Wirkung der Electrischen Entladung Gazz. Chemic. Ital. S I 1921 11.
47	62	Pryanischnikow N. et Demjanow N. Journ. Russ. Physik. Chem. Gesellschaft 73 1926 p. 462.
48	63	Roth Z. Electrochem. 26 1920 p. 290.
49	18	Sabanegew 9 p. 33.
50	62	Schultze Gr. Et. Wartenberg H. Physik. Chemie 2 1929 p. 1—9.
51	19	Tawildarow A. 176 p. 14.
52	63	Taylor H. S. et Hill D. G. Physik. Chemie 2 1929 p. 449—450.
53	9	Thomson J. J. Leitungserscheinungen in Gasen Leipzig 1917 p. 341.
54	10	Thomson J. J. Proc. Roy. Soc. A 101 1922 p. 290.
55	22	Urbain G. Introduction à l'étude de la spectrochemie Paris 1911.
56	11	Van der Wijk Thèse faculté des sciences de Genève 1927.
57	62	Vanier de St. Aunay R. et Mignonac G. C. R. 1929 p. 959.
58	11	Venkatramaiah Y. Chem. News 126 p. 215.
59	62	Wartenberg H. et Schultze Gr. Physik. Chemie 2 1929 p. 1–9.
60	12	Wendt et Landauer Jour. Am. Chem. Soc. 42 p. 930. „ „ „ „ 44 p. 510.
61	11	Wood R. W. Phil. mag. 42 1921 p. 729.
62	12	Wood et Langmuir Jour. Am. Ch. Soc. 34 p. 860.
63	62	Yovitshitsch Bull. Ac. Roy. Belg. classe sciences 10—465 C 1915 p. 1473.
64	62	Zell R. et Frankenburger W. Physik. Chemie 2 1929 p. 395—398.

Vu, Strasbourg, le 22 Novembre 1930

Le Président du Jury

Y. VOLMAR

Vu et approuvé:

Strasbourg, le 23 Novembre 1930

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie

F. JADIN

Vu et permis d'imprimer:

Strasbourg, le 26 Novembre 1930

Le Recteur de l'Académie

Président du Conseil de l'Université

Chr. PFISTER